ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm †, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Tübingen, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 134

MIT 114 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1928

PRINTED IN GERMANY

P. Hart
P. Hart
A. v. K
Karl F
Ivor A.
Emil B
W. Jost
J. N. E
K. Losk
K. Losk
Druckb

Ernst M

A. Euck
A. Euck
Erich M
A. Euck
A. Euck
A. Euck
K. Clus
St. v. N
Lothar

Inhalt von Band 134.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Mai 1928.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im Mai 1928.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Juni 1928.

Dampfdruckmessungen von *Ag*, *Au*, *Cu*, *Pb*, *Ga*, *Sn* und Berechnung der chemischen Konstanten.

Von

P. Harteck.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 28.)

A. Einleitung.

Die thermodynamische Dampfdruckgleichung für einatomige Stoffe lautet[1]), solange der Dampf als ideales Gas angesehen werden kann

$$\log p_{\text{Atm.}} = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}571\,T} + 2{\cdot}5 \log T - \frac{1}{4{\cdot}571} \cdot \Psi_{\text{kond.}} + j_p. \qquad (1)$$

Durch die aus experimentellen Bestimmungen ermittelten Werte von p, λ_0, $\Psi_{\text{kond.}}$ bzw. der spezifischen Wärme des Kondensats ist die Integrationskonstante experimentell festgelegt, welche nun mit dem von der SACKUR-TETRODEschen Formel gelieferten Wert[2]):

$$j_p = \ln \frac{(2\pi M)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} = 1{\cdot}5 \log M - 1{\cdot}59 \qquad (2)$$

verglichen werden kann. Während es nach den ersten Berechnungen NERNSTS den Anschein gewann, als ob obiger Formel eine exakte Gültigkeit zukäme, wurden in letzter Zeit eine Reihe von Fällen bekannt, bei denen sich deutliche Abweichungen zeigten[3]).

---

[1]) Die Bezeichnungen sind die gleichen wie im MÜLLER-POUILLETschen Lehrbuch. 11. Aufl. Bd. III. 1. [2]) Wärmetheorem, S. 143ff. [3]) Vgl. insbesondere F. SIMON, Z. physikal. Chem. **110**, 572. 1924. (Daselbst auch weitere Literaturangaben.)

Zur Erklärung der Abweichungen hierfür wurden verschiedene Vermutungen geäussert. Vgl. z. B. SCHOTTKY (Physikal. Ztschr. **22**, 1. 1921. **23**, 9, 448. 1922) oder auch SIMON (Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 1926: „Thermisch erregte Quantensprünge in festen Körpern"), so kann man annehmen, dass bei sehr tiefen Temperaturen, bis zu denen herunter noch keine Messungen der spezifischen Wärme ausgeführt worden sind, ein energetisch sehr wenig verschiedener Zustand thermisch angeregt wird. Bei den der Messung zugänglichen Temperaturen sind dann beide Zustände schon praktisch gleich oft realisiert, so dass die spezifische Wärme hier durch die

Es schien daher wünschenswert, das experimentelle Material zur Beurteilung dieser Frage zu vermehren, wofür in erster Linie einige hoch siedende Metalle in Betracht kamen, deren Dampfdruckkurve bisher noch nicht in einer für den vorliegenden Zweck ausreichenden Genauigkeit bekannt waren[1]). Die in vorliegender Arbeit ausgeführten Messungen erstrecken sich in erster Linie auf Kupfer, Silber und Gold[2]). Ferner wurde Blei, bei dem in der Literatur die Werte der Dampfdrucke und die der daraus berechneten Konstanten stark streuen[3]), revidiert, schliesslich wurde noch ein Teil der Dampfdruckkurve von Zinn und Gallium festgelegt, obgleich diese Stoffe für die Berechnung der Konstanten j_p nicht in Frage kommen, da bei ihnen der Dampf aller Voraussicht nach mehratomig ist.

Als Versuchsmethode wurde das zuerst von Knudsen, später von Egerton u. a. benutzte Verfahren gewählt, welches mit relativ

---

Quantensprünge keinen Zuwachs mehr erfährt. Die charakteristische Temperatur der Umlagerung sei $\Theta_u = \frac{U}{R}$. Dann gibt die statistische Mechanik für $\varDelta c_v$ den Wert

$$\varDelta c_v = R \frac{\left(\frac{\Theta_u}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\Theta_u}{T}}}{\left(e^{-\frac{\Theta_u}{T}} + 1\right)^2},$$

für den Zuwachs der Energie $U = \frac{\Theta_u R e^{-\frac{\Theta_u}{T}}}{1 + e^{-\frac{\Theta_u}{T}}}$ einen Wert, der gegen den Betrag $\frac{R\Theta_u}{2}$ konvergiert. Das Wesen der Funktion bringt es mit sich, dass die durch den Quantensprung hervorgerufene Entropieänderung unabhängig von Θ_u, $R \ln 2$ beträgt. Allerdings würde hierdurch die Diskrepanz zwischen j_p theoretisch und j_p beobachtet nur vergrössert werden, da keine negativen Abweichungen beobachtet sind. Die von Gerlach (Ann. Phys. **76**, 163. 1925) beobachtete Aufspaltung der Atomstrahlen von *Ag*, *Cu*, *Au* im Magnetfeld zeigt, dass eine doppelte Realisierungsmöglichkeit in der Gasphase vorhanden ist, wodurch ein $\varDelta j_p$ von 0·30 bei diesen Metallen bewirkt wird. Dagegen hat man keine befriedigende Erklärung für den Fall, dass die Abweichung grössere Werte annimmt, z. B. bei Blei oder Wolfram, für welches Simon (loc. cit.) $\varDelta j_p = +0{\cdot}8 \pm 0{\cdot}2$ und $+1{\cdot}9 \pm 0{\cdot}7$ angibt.

[1]) Literatur: Landolt-Börnstein.

[2]) Von einer Reihe von Autoren sind Dampfdruckmessungen dieser Elemente grösstenteils bei höheren Drucken durchgeführt worden. Die Messungen in der Nähe des Kp._{760} stossen auf ganz erhebliche Schwierigkeiten, sowohl wegen der Materialfrage, als auch wegen der Temperaturmessung. Immerhin mussten die hier erhaltenen Ergebnisse als Ergänzung der im folgenden mitgeteilten, bei sehr kleinen Drucken ausgeführten Messungen teilweise herangezogen werden.

[3]) Literatur: Landolt-Börnstein, Ergänzungsband.

einfachen Hilfsmitteln Dampfdrucke im Intervall von etwa 10^{-2} bis 10^{-5} mm zu messen gestattet.

Die Messung der Dampfdrucke des Bleies, die nach der erwähnten Methode bereits von EGERTON hinreichend genau festgelegt sind, wurde im Druckbereich von 3 bis 16 mm vorgenommen, und zu diesem Zwecke eine Siedemethode verwendet.

B. Die Dampfdruckmessungen.

a) Versuchsanordnung und Auswerteverfahren.

In einem Quarzrohre (Fig. 1) von 2 cm lichter Weite und 40 cm Höhe stand am Boden ein Quarztiegel *b*, welcher ein scharf ausgeschliffenes Loch von 1 bis 3 mm lichter Weite im Deckel hatte. Dieses konnte mit einem Mikroskop auf einige Prozent genau ausgemessen werden. Im Tiegel befand sich das Metall, dessen Dampfdruck gemessen werden sollte. Unmittelbar in der Nähe des Tiegels war die Lötstelle eines Platin - Rhodium - Thermoelements angebracht. Das Quarzrohr war durch einen Schliff, in welchem das Thermoelement seine Durchführungen hatte, nach oben zu verschliessen und konnte durch das Rohr *c* auf Hochvakuum gebracht werden. Es stak mit etwa 30 cm seiner Länge in einem Chromnickelofen; für Messungen über 1250° abs. wurde ein Platinofen von Heraeus verwendet[1]). Die Schliffe und Kittstellen waren ausgiebig mit Wasser gekühlt. Das Thermoelement schützten dünne Quarzröhrchen vor dem Metalldampf.

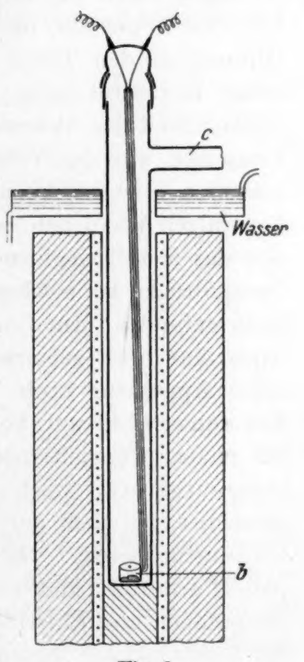


Fig. 1.

Ein Versuch verlief folgendermassen: Der Tiegel mit dem Metall wurde vor dem Versuch gewogen, die Apparatur evakuiert und dann möglichst schnell auf die gewünschte Temperatur geheizt; auf dieser wurde der Ofen zwischen 2 und 36 Stunden gehalten. Das Metall

[1]) Die Verwendbarkeit der Methode lässt sich ohne Schwierigkeiten noch zu erheblich höheren Temperaturen ausdehnen, falls man (vgl. KLINKHARDT, Ann. Phys. **84**, 167. 1927) den Tiegel innerhalb eines Vakuums durch Elektronenbombardement oder Strahlung heizen würde.

verdampfte durch das Loch und schlug sich am kalten Teil der Apparatur nieder. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel gewogen und aus der Gewichtsabnahme der Dampfdruck nach der Formel

$$p = \frac{g}{t \cdot O} \cdot \sqrt{\frac{2\pi R T}{M}} \tag{3}$$

berechnet, wobei g die Gewichtsabnahme, t die Versuchsdauer, O die Tiegelöffnung, M das Molgewicht bedeuten. Durch Variieren der Dimensionen von Lochweite, Höhe und Breite des Quarzrohres konnte innerhalb der Versuchsfehler festgestellt werden, dass ein gesättigter Dampf das Loch des Tiegels verliess, und dass ein Metallatom, wenn es einmal durch das Tiegelloch herausflog, fast immer sich im kalten Teil der Apparatur niederschlug und nicht mehr durch die kleine Öffnung in den Tiegel zurückdiffundierte. Exakt lässt sich diese kleine Korrektur nicht berechnen, weil man nicht die Temperaturabhängigkeit des Akkomodationskoeffizienten kennt. Bei den meisten Versuchen war das Vakuum so gut, dass die dem Metallstrahl ausgesetzten Teile der Apparatur metallisch spiegelnd überzogen wurden. Bei einigen Versuchen, bei denen das Vakuum nicht so gut war, setzte sich das Metall ringförmig in dem kälteren Teil des Rohres ab. Die Dampfdrucke bei solchen Messungen wurden dann auch bisweilen zu klein gefunden. Im Gegensatz zu Eggerton wurde die evakuierte Apparatur hoch geheizt. Eggerton heizte die mit Wasserstoff gefüllte Apparatur hoch, evakuierte, und sobald ein entsprechendes Vakuum erreicht war, konnte er den Versuch als begonnen betrachten. Bei meiner Versuchsanordnung wurde mit dem Platinofen die Endtemperatur etwa nach 25 Minuten erreicht, von dem Punkte an gerechnet, bei dem der Dampfdruck die Hälfte von dem der Endtemperatur betrug. Die daraus erwachsende Korrektur wurde graphisch ermittelt und machte nur wenige Prozent aus. Durch das Auspumpen und Einströmenlassen des Wasserstoffs ist bei Eggerton die Versuchsdauer genau bestimmt. Ich erzielte mit meiner Arbeitsweise infolge des besseren Vakuums genauere Resultate. Überdies hätte sich sowieso bei den hohen Temperaturen, bei denen ich arbeitete nach dem Auspumpen ein etwas anderes Temperaturgleichgewicht im Ofen eingestellt. Fürs erste wiederholte ich die Messungen Eggertons an Blei mit guter Übereinstimmung. Die Methode arbeitete dann so sicher, dass bei keinem der an fünf Metallen angestellten Versuchen Fehlmessungen auftraten. Die Metalle wurden von Kahl-

baum bezogen und dadurch weitgehend gereinigt, dass einige Prozent ihres Gewichts im Vakuum abgedampft wurden, bevor ich die Tiegel damit füllte. Die Richtigkeit der von Heraeus geeichten Thermoelemente wurde bisweilen durch Gold- und Silberschmelzpunkte gesichert. Die EMK des Thermoelements wurde mit einer Kompensationsanalge von Otto Wolff gemessen. Die absolute Temperatur ist auf 1° genau einzuschätzen. Ferner wurde festgestellt, dass die Temperatur innerhalb eines Bereichs von einigen Zentimetern oberhalb des Tiegels praktisch konstant war.

Um zu zeigen, wie die einzelnen Resultate durchgerechnet wurden, sei das Protokoll eines beliebigen Silberversuchs herausgegriffen; bei diesem war die Versuchsdauer zufällig relativ kurz, und die Korrektur, die durch das asymptotische Einstellen der Temperatur bewirkt wird, fällt daher hier stärker ins Gewicht.

Zeit	Ofentemperatur (Chromnickelofen) in Grad Celsius
12·25	820
1·00	884
1·30	920
2·00	928
2·30	935
3·00	940
3·45	949 (konstant)
4·30	951
5·30	949
6·00	949
7·00	950
8·00	951
8·45	951

Da die Temperatur immerhin um etwa 2° schwankte und ausserdem die Anlaufperiode berücksichtigt werden musste, wurde wie folgt verfahren. In obiger Tabelle ist die Temperatur als Funktion der Zeit aufgetragen. Man kennt die Abhängigkeit des Silberdampfdrucks von der Temperatur mit für Korrektionen ausreichender Genauigkeit. Es wurde nun in einem Diagramm der Dampfdruck als Funktion der Zeit aufgetragen, und zwar so, dass bei der (höchsten) Temperatur von 951° C der Dampfdruck den Betrag 1 hatte und bei den niedrigen Temperaturen den entsprechenden Bruchteil. Durch Auswertung des Diagramms wurde in diesem Beispiel für die Temperatur von 951° C eine Versuchsdauer von 6·3 Stunden errechnet.

Gewicht des Tiegels vor dem Versuch: 5·9040 g
Gewicht des Tiegels nach dem Versuch: 4·8885 g
Verdampfte Menge: 0·0155 g
Pro Sekunde: $6{\cdot}84 \cdot 10^{-7}$ g, Lochweite: 2·54 mm².

p errechnet sich nun nach Gleichung (3)

$$p = \frac{6{\cdot}84 \cdot 10^{-7}}{0{\cdot}0254}\sqrt{\frac{2\pi \cdot R \cdot 1224}{107{\cdot}88}} = 2{\cdot}06 \text{ Dyn} = 15{\cdot}4 \cdot 10^{-4} \text{ mm}.$$

b) Versuchsergebnisse für die mit der Knudsenschen Methode gemessenen Metalle.

Silber.

Platinofen = Pt. O. Chromnickelofen = Ch. O.

T abs.	p mm · 10⁴	T abs.	p mm · 10⁴
1196	7·6 Ch. O.	1269	55 Pt. O.
1200	8·0 „	1271	54 „
1216	13·3 „	1273	42 „
1224	15·3 „	1278	39 „
1230	15·5 Pt. O.	1308	64 „
1232	15·8 „	1313	90 „
1238	22·4 „	1319	108 „
1240	19·5 „	1339	124 „
1253	22·0 „	1344	145 „
1266	41 „		

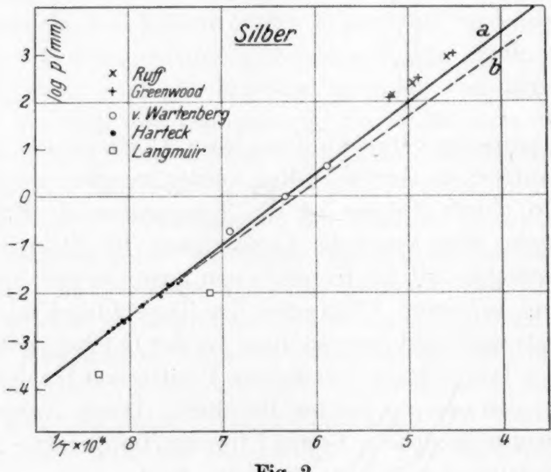


Fig. 2.

Wie beifolgende Fig. 2 zeigt, liegen die logarithmischen Dampfdrucke gut auf einer $\frac{1}{T}$-Geraden und schliessen sich befriedigend an die Ergebnisse von v. WARTENBERG an.

Gold.

Die Messung am Gold (vgl. Fig. 3) war insofern ziemlich schwierig, da Gold erst bei einer Temperatur messbare Dampfdrucke erreicht, bei der die Apparatur an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt ist. Es musste auch mit einer sehr grossen Lochweite des Tiegels (13·5 mm²) gearbeitet werden. Die Oberfläche des verdampfenden Goldes betrug etwa 70 mm²; es ist daher bei den Goldwerten nicht ausgeschlossen, dass etwas zu kleine Werte erhalten worden sind.

Fig. 3.

Platinofen.

T abs.	p mm · 10^6
1436	60
1451	40
1451	65
1457	80
1463	90

Kupfer.

Platinofen.

T abs.	p mm · 10^3
1420	1·16
1445	1·26
1449	1·63
1463	2·2
1421	$1{\cdot}1_0$
1419	$1{\cdot}1_0$
1430	$1{\cdot}1_0$

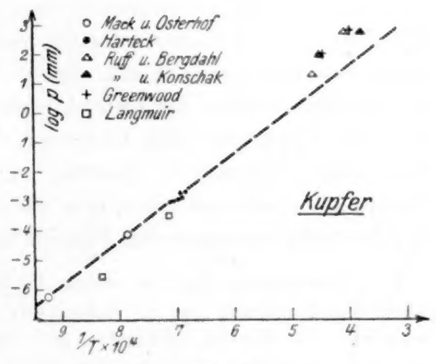


Fig. 4.

Die Messungen (vgl. Fig. 4) schliessen sich gut an die von MACK, OSTERHOFF und KRAMER bei tieferen Temperaturen ermittelten an[1]).

[1]) J. Amer. Chem. Soc. **45**, 617. 1923.

Gallium[1]).

Genaue Dampfdruckmessungen waren bisher noch nicht angestellt worden. Dies hat neben der Seltenheit des Metalls seinen Grund in der chemischen Reaktionsfähigkeit dieses Elements. Dadurch wurden auch diese Messungen sehr erschwert. Auch meine Quarzapparatur wurde bei den Messungen etwas angegriffen. Tiegel aus anderem Material kamen nicht in Betracht, zumal da Gallium sehr leicht mit Platinmetallen Legierungen eingeht. Bei der Reaktion zwischen Quarztiegel und Gallium entsteht ein Produkt, welches flüchtiger ist als Gallium und so zu grosse Dampfdruckwerte liefert. Andererseits überzieht sich die Oberfläche des Galliums mit einer schwärzlichen Haut, so dass zu befürchten war, dass sich das Dampfdruckgleichgewicht nicht richtig einstellen konnte. Dieser Übelstand wurde dadurch weitgehend beseitigt, dass der Tiegel nach einigen Versuchen gewechselt wurde, da eine glatte Oberfläche weniger angegriffen wird. Ausserdem wurde nach jedem Versuch die geringe Verunreinigung von der Metalloberfläche entfernt[2]). Durch Variation der Lochweite konnte ich feststellen, dass auch beim Gallium innerhalb der Versuchsfehler der Dampf gesättigt ist.

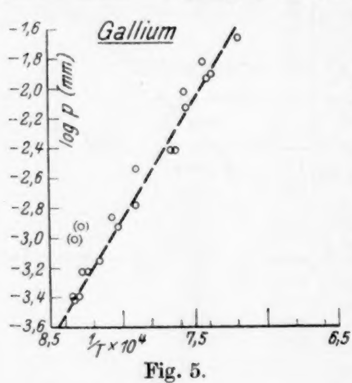


Fig. 5.

Es ist nicht anzunehmen, dass der Galliumdampf einatomig ist. Das Gitter des Galliums ist noch nicht bestimmt, so dass man daraus keine Schlüsse ziehen kann. Seine Stellung im periodischen System, der absolute Betrag des Dampfdrucks, ferner die Farbe des am oberen Teil der Apparatur sich bildenden Beschlags — er ähnelt dem von Zinn oder Antimon — machen es sehr unwahrscheinlich, dass der Dampf des Galliums einatomig ist[3]). Im folgenden sind die Dampfdrucke trotzdem unter der Fiktion berechnet worden, dass der Dampf

[1]) Das Gallium, was uns seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurde, war von der Firma Adam Hilger, London bezogen. [2]) Wiewohl Gallium bei 30° C schmilzt, blieb es bei Zimmertemperatur flüssig; durch Reiben mit einem Quarzstab oder Impfen mit einem Galliumkörnchen konnte es leicht zum Erstarren gebracht werden. [3]) Für die Annahme der Mehratomigkeit (Gruppenbildung) im festen und flüssigen Zustande spricht die bereits früher beobachtete und von uns bestätigte Tatsache, dass sich Gallium (im Gegensatz zu anderen Metallen) sehr leicht unterkühlen lässt.

einatomig sei. Um den wahren Dampfdruck zu erhalten, müsste man den oben angegebenen Betrag durch die Wurzel der Anzahl von Atomen, die ein Molekül bilden, dividieren [siehe Formel (3)], vorausgesetzt, dass sich nicht verschiedene Molekülarten im Gleichgewicht miteinander befinden.

Chromnickelofen = Ch. O. Platinofen = Pt. O.

T abs.	p mm · 10^4	T abs.	p mm · 10^4
1198	4·2 Ch. O.	1266	30 Pt. O.
1199	4·0 „	1239	14·3 „
1206	4·2 „	1311	40 „
(1201)	(10·0) Pt. O.	1306	40 „
(1208)	(12·0) „	1322	100 „
1210	6 Ch. O.	1326	75 „
1216	6 „	1346	160 „
1226	7 „	1351	120 „
1247	12 Pt. O.	1358	130 „
1264	17 „	1391	230 „

Bei den in Klammern gesetzten Zahlen war die Apparatur nicht hoch vakuumdicht, so dass geringe Mengen Galliumoxyd sich bilden konnten, welche flüchtiger als Gallium sind und den Druck zu hoch erscheinen lassen. Der Siedepunkt des Galliums liegt, wenn man obige Werte zur Extrapolation benutzt, $\mathrm{Kp}_{\cdot 760\,\mathrm{mm}} = 2300° \pm 150°$ abs.

Zinn.

Nach Messungen von H. v. Wartenberg[1]) dürfte der Zinndampf aus Molekeln von 4 oder 6 Atomen bestehen. Im folgenden ist der Dampfdruck (vgl. Gallium) für vieratomiges Zinn angegeben (vgl. Fig. 6).

Chromnickelofen = Ch. O.
Platinofen = Pt. O.

T abs.	p mm · 10^4	T abs.	p mm · 10^4
1264	0·5 Ch. O.	1367	2·9 Pt. O.
1281	0·5 „	1377	3·6 „
1297	0·75 „	1386	3·8 „
1329	1·3 Pt. O.	1389	3·4 „
1333	1·3 „	1400	6·5 „
1339	1·45 „	1434	8·5 „
1349	2·1 „		

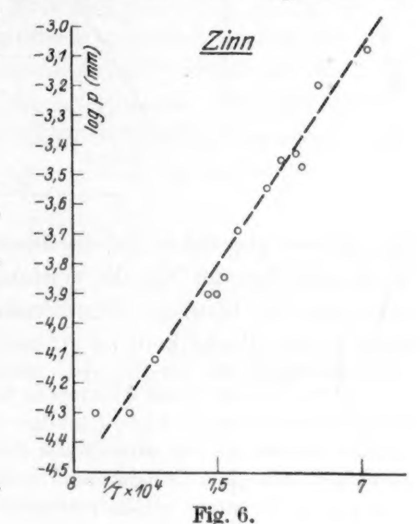


Fig. 6.

[1]) H. v. Wartenberg, Z. anorgan. Chem. **56**, 320. 1908.

Meine Werte stehen mit denen von Greenwood und Ruff befriedigend in Einklang, während die von v. Wartenberg (mit Vorbehalt angegeben) viel zu hoch liegen[1]).

c) Bestimmung des Dampfdruckes des Bleies.

Nach sehr verschiedenen Methoden sind die Bleidampfdrucke gemessen worden. Zur Zeit als Simon die chemische Konstante von *Pb*

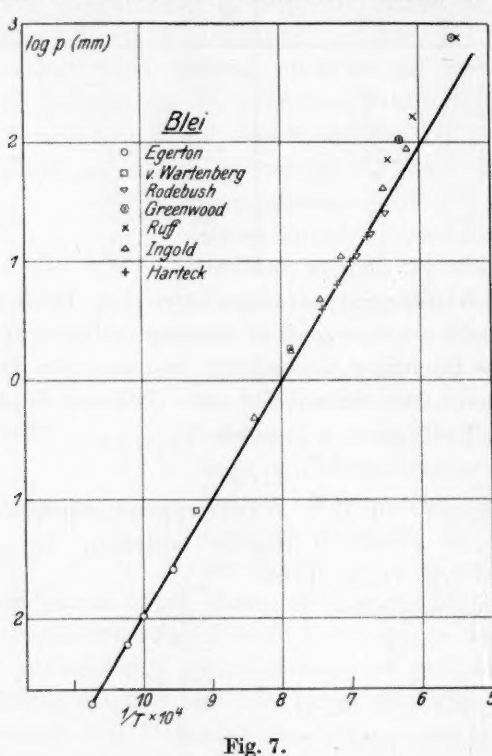


Fig. 7.

berechnete, glaubte er auf die Messungen von Eggerton, v. Wartenberg und Ingold hin die Verdampfungswärme auf etwa 1% genau berechnen zu können. Den Messungen von Ruff und Greenwood legte er mit Recht kein zu grosses Gewicht bei. Vor kurzem wurden

[1]) Die Ursache dieser Diskrepanz beruht vermutlich auf dem Vorhandensein geringer Beimengungen leicht flüchtiger Metalle bei der von v. Wartenberg benutzten Probe. Als ich nämlich das Zinn im Vakuum sich selbst reinigen liess, entwichen anfänglich Cadmium und später Blei, und zwar in Mengen, die leicht ganz falsche Resultate hätten vortäuschen können.

nun von RODEBUSH und DIXON[1]) nach einer neuartigen Methode Messungen durchgeführt. Das Mass der Präzision dieser Versuche ist sehr gross, doch weichen diese Werte merkwürdigerweise stark von denen der anderen Autoren ab (vgl. Fig. 7).

Durch einen kleinen Umbau meiner Apparatur gelang es leicht im selben Temperaturgebiet nach einer Siedemethode Messungen auszuführen. Das Prinzip derselben besteht darin, dass man mit einem Thermoelement den Temperaturverlauf des unter einem vorgegebenen Druck (Wasserstoffatmosphäre) siedenden Metalldampfes verfolgt[2]). Im Innern des Ofens ist der Dampf überhitzt, kühlt sich allmählich nach aussen ab bis zur Kondensationszone, wo die Temperatur eine kurze Strecke konstant bleibt; hierauf fällt sie sehr schnell ab.

Bei der von mir benutzten Versuchsanordnung bestand das Siedegefäss aus einem Quarzrohr von 18 mm lichter Weite, das sich auf eine Länge von etwa 20 cm in einem Platinofen befand. Das Rohr war mit etwa 20 g Blei (Kahlbaum) beschickt. Zentral in diesem befand sich ein sehr dünnes Quarzrohr von 0·25 mm lichter Weite, in welchem ein Platin-Rhodium-Thermoelement auf und ab geschoben werden konnte. Mit dem Siederohr stand ein Puffervolumen von 2 Liter und ein Quecksilbermanometer in Verbindung. Das Puffervolumen hatte den Zweck, den Druck in der Apparatur trotz Temperaturänderung praktisch konstant zu halten. Das Manometer konnte mit einem Kathetometer abgelesen werden.

Die Siedetemperatur wurde graphisch ermittelt, indem die Abhängigkeit der Angaben des Thermoelements als Funktion der Stellung (bzw. Verschiebung) desselben aufgetragen wurde. Bei der Siedetemperatur war die Temperatur längs einer Strecke von etwa 2 cm konstant. Die Temperatur dürfte etwa $\pm 4°$ C genau sein.

T abs.	p mm
1353	3·9
1392	6·5
1427	10·0
1477	16·5

Die angegebenen Werte schliessen sich gut an die Angaben von RODEBUSH und DIXON an.

[1]) W. H. RODEBUSH und A. C. DIXON, Physical Review II. **26**, 851. 1925. Vgl. ferner W. H. RODEBUSH und A. C. DIXON, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 1036. 1925.
[2]) Vgl. etwa BRAUNE, Z. anorgan. Chem. **111**, 119. 1920.

C. Berechnung der chemischen Konstanten.

Die Berechnung der chemischen Konstanten wurde im allgemeinen so durchgeführt, dass in Gleichung (1) die experimentell gefundenen Werte für $\log p$, λ_0, c_p-Gas und $\Psi_{\text{kond.}}$ bei der Temperatur des Tripelpunktes eingesetzt wurden.

Die Fehlermöglichkeiten, welche den einzelnen Gliedern der Gleichung (1) anhaften, sollen im folgenden diskutiert werden.

α) p: Da ich in der Nähe des Tripelpunkts den Dampfdruck (*Ag*, *Cu*, *Au*) gemessen hatte, konnte dieser ohne nennenswerte Extrapolation eingesetzt werden. Da bei richtig angenommener Temperatur ein Fehler im Dampfdruck von 10% das $\log p$-Glied um 0·04 ändert, ist sein Einfluss auf j_p gering.

β) λ_0 wurde auf folgende Weise ermittelt: Zunächst wurde für eine mittlere Versuchstemperatur $\bar{\lambda}$ unter Berücksichtigung des Unterschieds der spezifischen Wärme von Kondensat und Dampf[1]) aus dem $\log p, \frac{1}{T}$-Diagramm entnommen. Dabei wurde angenommen, die Atomwärme der flüssigen Metalle sei von der Temperatur unabhängig und betrüge T cal[2]) (mit einer Fehlergrenze von einigen Zehnteln Calorien), $\bar{\lambda}$ wurde nunmehr mittels des Kirchhoffschen Satzes auf den Tripelpunkt ($\lambda_{\text{trp.}}$) umgerechnet. Die Schmelzwärme beträgt etwa 3% von $\lambda_{\text{trp.}}$ und ist auf etwa 10% sicher, so dass der dadurch hervorgerufene Fehler nur 0·3% beträgt. Die spezifische Wärme des Kondensats ist für den Wärmeinhalt mit genügender Genauigkeit bis zu tiefen Temperaturen bekannt. Alle bisher erwähnten Fehlerquellen sind gering, dagegen erfordert die Festlegung der $\log p, \frac{1}{T}$-Kurve eine genaue Diskussion, da deren Lage entscheidend ist für die Beurteilung der Frage des theoretischen Werts der chemischen Konstanten.

---

[1]) Der Übersicht halber ist in dem Diagramm diese Korrektion weggelassen.

[2]) Vgl. z. B. H. Klinkhardt (Ann. Phys. 84, 167. 1927) und die dort angegebene Literatur. Falls die Werte von Wüst und Mitarbeitern (Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 204. 1918) zu Recht bestehen, bei denen der Dulong-Petitsche Wert stark unterschritten wird, würde λ um mehr als 1% kleiner werden, was ein Kleinerwerden der chemischen Konstanten zur Folge hätte.

Es scheinen merkwürdigerweise bei bisher veröffentlichten Dampfdruckmessungen, die bei mässigen Drucken und hohen Temperaturen durchgeführt wurden, die Fehler fast ausschliesslich in dem Sinne zu liegen, dass bei richtig angenommenen Temperaturen die Drucke zu gross gefunden wurden. Vielleicht sind in den meisten Fällen flüchtige Verunreinigungen dafür verantwortlich zu machen, oder der Umstand, dass, falls mit einem Pyrometer die Temperatur bestimmt wird, graue Strahlung irrtümlicherweise für schwarze angesehen wird und so einem gegebenen Druck eine zu niedrige Temperatur zugeordnet wird. Dadurch gerät man in eine gewisse Schwierigkeit bei der Berechnung der chemischen Konstanten hoch siedender Elemente. Herr Prof. Ruff, dessen Arbeiten wir grösstenteils die Kenntnis von Dampfdrucken bei hohen Temperaturen und mittleren Drucken verdanken, war so liebenswürdig mir mündlich mitzuteilen, dass er zur Zeit damit beschäftigt sei, das Mass der Präzision so zu steigern, dass die erhaltenen Werte direkt zur Berechnung der chemischen Konstanten verwendet werden könnten. Im folgenden wird nun so verfahren, dass die Werte von Ruff als äusserste obere Grenze angesehen werden, und der wahrscheinliche Wert nicht unbeträchtlich tiefer liegt. Wie bei den einzelnen Metallen noch näher ausgeführt werden soll, lässt sich diese Annahme durch Messungen anderer Autoren rechtfertigen. Immerhin wird λ_0 auf 2 bis 3% unsicher sein, was einem Fehler der chemischen Konstanten von einigen Zehnteln entspricht.

γ) Cp: Da der Metalldampf einatomig ist und der Anteil an Doppelmolekülen äusserst gering ist, solange seine Konzentration sehr gering bleibt, so gilt das ideale Gasgesetz. Dies ergibt für $c_p = \frac{5}{2} R$.

δ) Ψ: Das Doppelintegral über die spezifische Wärme ist auch mit genügender Genauigkeit bekannt. Allerdings reichen die Messungen zum mindesten teilweise nicht bis zu so tiefen Temperaturen herab, dass Anomalien in der spezifischen Wärme ausgeschlossen sind. Abgesehen hiervon ist $\frac{1}{4{\cdot}571} \cdot \Psi$ genauer als auf ein Zehntel festgelegt.

Silber.

a) Aus dem $\frac{1}{T}$ log p-Diagramm erhält man unter Berücksichtigung der Werte von v. Wartenberg und den meinen für:

λ 1236°	68·000 cal. ± 3%
Die Schmelzwärmen (das Mittel der besten in der Literatur vorhandenen Daten)	2·600 cal. ± 10%
Die Differenz der spezifischen Wärme von Gas und Kondensat fällt ihrem absoluten Betrag nach nicht sehr ins Gewicht, wiewohl die spezifischen Wärmen des Kondensats bei hohen Temperaturen nur mangelhaft bekannt sind	1·700 cal. ± 25%
Daraus ergibt sich λ_0:	72·300 cal. ± 3%

Es werden nun alle Daten für den Tripelpunkt eingesetzt. Dies ergibt:

$$-5{\cdot}58 = -\frac{72{\cdot}300}{4{\cdot}571 \cdot 1236} + 2{\cdot}5 \log 1236 - \frac{13{\cdot}27}{4{\cdot}57} + j_p.$$

j_p errechnet sich daraus zu $2{\cdot}40 \pm 0{\cdot}40$, während man nach Formel (2) $j_p = 1{\cdot}45$ erhält. Es gilt also:

$$\varDelta j_p = 0{\cdot}95 \pm 0{\cdot}40,$$

wobei $\varDelta i_p$ den Überschuss über den theoretischen Wert bedeutet.

b) Da bei Silber 19 Messpunkte schon bei kleinen Drucken gemacht wurden, so kann man auch aus diesen schon ein λ_0 und j_p errechnen. Dies geschah nach einem Rechenschema, welches von Eucken, Karwat und Fried[1]) in ihrer Arbeit verwendet wird. Man setzt in die Nernstsche Dampfdruckformel verschiedene λ_0 ein. Wenn nun ein λ_0 ermittelt ist, bei welchem für verschiedene p-Werte kein Gang in j_p auftritt, so ist das richtige λ_0 und das dazugehörige j_p ermittelt. Die auf diese Weise durchgeführte Berechnung ergibt einen etwas kleineren Wert für λ_0, nämlich 70500. $\varDelta j_p$ errechnet sich dann zu $+ 0{\cdot}65 \pm 0{\cdot}40$. Letzteren Wert möchte ich für wahrscheinlicher halten, als den oben angegebenen, zumal auch die Messungen v. Wartenbergs beim Blei etwas zu grosse Dampfdrucke ergaben.

Kupfer.

Zur Berechnung von λ wurden die Werte von Mack und Osterhoff und die meinen herangezogen; wie bei *Pb* und *Ag* liegen auch bei *Cu* die Messpunkte von Ruff und Mitarbeitern zu hoch; da bei Gold keine weiteren Literaturangaben vorliegen als die von Ruff, wurden dessen Messpunkte für die Berechnung von λ um denselben Betrag von $\frac{1}{T}$ verschoben, wie sich bei *Pb*, *Ag*, *Cu* durch die Angaben der anderen Autoren feststellen liess. Bei *Sn* hatte ich genügend

[1]) Eucken, Karwat und Fried, Z. physikal. Chem. **29**, 1. 1924.

Punkte gemessen, um halbwegs sicher bis zu hohen Drucken extrapolieren zu können; auch hier zeigte sich eine nämliche Abweichung von $\frac{1}{T}$. Allerdings wird dadurch der Fehlerbereich für die chemische Konstante von Gold recht beträchtlich.

λ 1356° C	73·000 cal. ± 3 %
Schmelzwärme	2·670 cal. ± 10 %
Differenz der spezifischen Wärme von Gas und Kondensat	1·800 cal. ± 25 %
	λ_0 = 77·470 cal. ± 3 %

$$-6{\cdot}20 = -\frac{77400}{4{\cdot}573 \cdot 1356} + 2{\cdot}5 \log \cdot 1356 - \frac{11{\cdot}60}{4{\cdot}573} + j_p.$$

$$j_p = 1{\cdot}00 \pm 0{\cdot}40 = \log M^{3/2} - 1{\cdot}59 - 0{\cdot}11;\ \Delta j_p = -0{\cdot}11 \pm 0{\cdot}40.$$

Gold.

Vgl. Bemerkung beim Kupfer.

λ 1336° C	87·200 cal. ± 4 %
Schmelzwärme	3·200 cal. ± 10 %
Differenz der spezifischen Wärme von Gas und Kondensat	1·840 cal. ± 25 %
	λ_0 = 92·240 cal. ± 4 %

für Tripelpunkt:

$$-8{\cdot}03 = -\frac{92{\cdot}240}{4{\cdot}573 \cdot 1336} + 2{\cdot}5 \log \cdot 1336 - \frac{14{\cdot}50}{4{\cdot}573} + j_p.$$

$$j_p = 2{\cdot}41 = \log M^{3/2} - 1{\cdot}59 + 0{\cdot}56 \pm 0{\cdot}65;\ \Delta j_p = +0{\cdot}56 \pm 0{\cdot}65.$$

Blei.

Wie schon erwähnt, liegen beim Blei Messergebnisse verschiedener Autoren vor, die stark voneinander abweichen. Zur Berechnung der chemischen Konstanten werden bei höheren Drucken die Werte von Rodebush und Dixon und die oben angegebenen benutzt. Ausserdem bei geringen Drucken die Werte von Eggerton. Für den Tripelpunkt hat man bei Blei nun folgende Werte einzusetzen:

$$-11{\cdot}57 = -\frac{48{\cdot}300}{4{\cdot}57 \cdot 600{\cdot}5} + 2{\cdot}5 \log 600{\cdot}5 - \frac{14{\cdot}60}{4{\cdot}57} + j_p.$$

λ wurde berechnet:

Am Tripelpunkt	46·500 cal. ± 2 %
Schmelzwärme	1·140 cal. ± 5 %
Differenz der spezifischen Wärme von Gas und Kondensat	700 cal. ± 16 %
	λ_0 = 48·340 cal. ± 2 %

$$j_0 = 2{\cdot}27 \pm 0{\cdot}36 = \log M^{3/2} - 1{\cdot}59 + 0{\cdot}39 \pm 0{\cdot}36;\ \Delta j_p = +0{\cdot}39 \pm 0{\cdot}36.$$

Blei liegt mit seinem Wert für Δj_p gerade noch ausserhalb der Fehlergrenze für den theoretischen; eine Abweichung, etwa log 2 entsprechend, würde in diesem Falle gut stimmen.

In Fig. 8 sind die Δj_p-Werte als Funktion von λ_0 aufgetragen. Hierbei ist noch der Wert für Kohlenstoff mit aufgenommen. Er ist errechnet nach den Messungen von H. KOHN und M. GUCKEL[1]). Die Temperatur des positiven Kraters des Kohlelichtbogens ist nämlich abhängig von dem Druck, bei welchem der Lichtbogen brennt, und weitgehenst unabhängig von der Stromstärke. Dies erklären die Autorinnen damit, dass der vorgegebene Druck und der Kohlen-

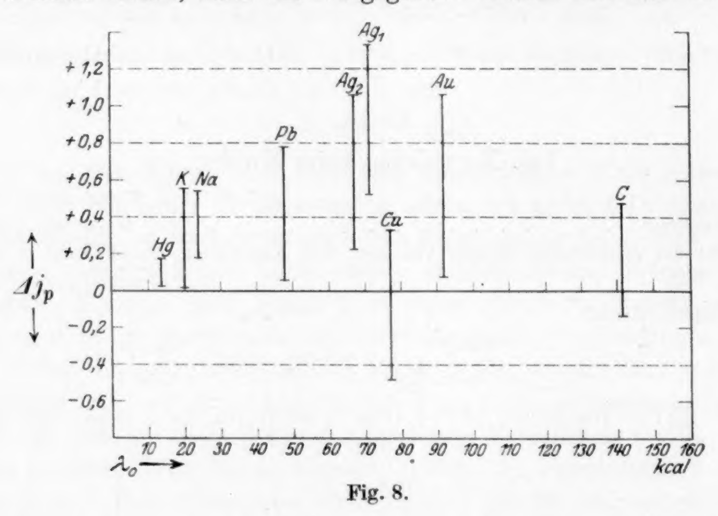


Fig. 8.

dampfdruck am positiven Krater gleich gross seien. Innerhalb des Druckintervalls von 0·7 und 5 Atm. liegen die Messpunkte so genau auf einer Geraden im $\log p, \frac{1}{T}$-Diagramm, dass die Verdampfungswärme auf einige Prozent genau ist. Voraussetzung für den hier angegebenen Wert ist, dass der Kohlendampf einatomig in dem Messbereich ist. Die Autoren erwähnen in einer Fussnote, dass sie eigentlich den Dampfdruck von flüssigem C messen, da der Schmelzpunkt nach K. FAJANS und E. RYSCHKEWITSCH[2]) bei 3800° C liegt. Es wurde nun eine Schmelzwärme von 7600 cal angenommen. Die Gleichung für den Tripelpunkt lautet dann:

[1]) H. KOHN und M. GUCKEL, Z. Physik 27, 305. 1925.
[2]) K. FAJANS und E. RYSCHKEWITSCH, Naturwiss. 12. 669, 1924.

$$-0{\cdot}82 = -\frac{142 \cdot 400}{4{\cdot}57 \cdot 3800} + 2{\cdot}5 \log 3800 - 1{\cdot}60 + j_p.$$

$$j_p = 0{\cdot}03 \begin{cases}+0{\cdot}50\\-0{\cdot}20\end{cases} = \log M^{3/2} - 1{\cdot}59 \begin{cases}+0{\cdot}5\\-0{\cdot}2\end{cases}; \quad \Delta j_p = 0 \begin{cases}+0{\cdot}50.\\-0{\cdot}20\end{cases}$$

Der unsymmetrische Fehlerbereich erklärt sich aus den Angaben der Autorinnen.

Ferner sei noch erwähnt, dass die chemische Konstante von Zink mit engen Fehlergrenzen gut mit dem theoretischen Wert übereinstimmt. Dieselbe wurde berechnet nach den Literaturangaben für die Dampfdrucke und den spezifischen Wärmen, welche ich kürzlich gemeinsam mit Herrn Dipl.-Ing. K. Clusius ausgeführt habe.

Während Simon in seinen oben zitierten Arbeiten auf Grund des damals vorliegenden Versuchsmaterials zu der Auffassung gelangte, dass die Grösse der Abweichungen Δj_p ungefähr der Verdampfungswärme proportional sei, lehrt das Ergebnis der vorliegenden Arbeit, dass von einem Parallelgehen zwischen Verdampfungswärme und Abweichungen vom theoretischen Wert nicht die Rede sein kann, wenn auch bei den einzelnen Werten noch zum Teil grosse Fehlergrenzen vorhanden sind. Eine so grosse Abweichung wie sie Wohl für die Halogene angibt, wird selbst bei den hoch siedenden Elementen kaum erreicht.

Hervorzuheben ist die Tatsache, dass bei keinem Element eine zu kleine chemische Konstante gefunden worden ist. Daher scheinen die Abweichungen im positiven Sinne zum Teil tatsächlich zu bestehen. Macht man speziell bei den Metallen der ersten Reihe des periodischen Systems die plausible Annahme, dass bei diesen die Abweichung von dem Sackur-Tetrodeschen Wert gleich gross sei, so ergibt sich im Durchschnitt die Grösse der Abweichung zu etwa 0·3. Eine gewisse Stütze für die oben angegebenen Werte des λ ergaben Überlegungen mit der Troutonschen Regel. Da wir es mit hoch siedenden Metallen zu tun haben, bei denen Quanteneffekte keine Rolle mehr spielen, so ist anzunehmen, dass die Troutonsche Regel genau gilt oder doch zum mindesten bei den verschiedenen Metallen einen ziemlich gleich grossen Wert für die Troutonsche Konstante resultiert. Die Troutonsche Konstante ist sehr empfindlich gegen unrichtige, in diesem Falle zu hohe Dampfdrucke bei hohen Drucken, da dann die Verdampfungswärme zu gross gefunden wird und die Siedetemperatur zu klein. Beide Effekte verstärken sich und haben

ein beträchtliches Überschreiten des Wertes von 22 bis 23 im Gefolge. Unter Zugrundelegen der für die Berechnung der chemischen Konstanten ermittelten Werte für Kp.$_{760\,mm}$ und λ_{Kp} erhält man die TROUTONsche Konstante wie folgt:

Pb	*Ag*	*Cu*	*Au*
22·5	22·8	22·2	22·8

D. Bemerkungen zu einer neueren Untersuchung von Jones, Langmuir und Mackay über Metalldampfdrucke.

Vor kurzem erschien eine Arbeit von H. A. JONES, J. LANGMUIR und I. M. MACKAY[1]), in welcher frühere Angaben über die Dampfdrucke von *Mo*, *Wo*, *Pt* auf Grund einer Änderung der damaligen Temperaturskala korrigiert und neue Angaben über Dampfdrucke an *Ni*, *Fe*, *Cu* und *Ag* mitgeteilt werden.

Die Methode LANGMUIRS beruht bekanntlich auf einer Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit an einer freien Oberfläche. Da es grundsätzlich von vornherein bedenklich ist, von einem derartigen Phänomen rein kinetischer Natur auf eine für das Gleichgewicht charakteristische Grösse, wie den Dampfdruck, quantitative Rückschlüsse zu ziehen, ist die Sicherheit der so erhaltenen Ergebnisse bereits wiederholt angezweifelt worden[2]).

Aus diesem Grunde ist es zunächst von Interesse, dass sich nunmehr in zwei Fällen, nämlich beim Silber und Kupfer, die von LANGMUIR erhaltenen Dampfdrucke mit den nach anderen Methoden erhaltenen Ergebnissen, die keinen Bedenken prinzipieller Natur ausgesetzt sind, vergleichen lassen. Wie Fig. 2 und 3 unmittelbar zeigen, liegen die Dampfdrucke LANGMUIRS erheblich zu tief, d. h. man hat (ganz im Sinne der früher geäusserten Bedenken) anzunehmen, dass für den Gleichgewichtszustand in dem fraglichen Temperaturgebiet nur ein Teil (etwa ein Viertel bis ein Drittel) der die Metalloberfläche verlassenden Atome tatsächlich verdampft wird, während der Rest aus bereits vorher dampfförmigen, an der Oberfläche reflektierenden Molekeln besteht. Es ist zwar anzunehmen, dass dieser Fehler beim Einzelmetall mit zunehmender Temperatur kleiner wird (auf diese Weise wird durch die LANGMUIRsche Methode eine zu steile Dampf-

[1]) H. A. JONES, J. LANGMUIR und I. M. MACKAY, Physical Review 30, 201. 1927. [2]) Vgl. etwa K. FAJANS, Z. Elektrochem. 31, 69. 1925.

druckkurve vorgetäuscht), aber es besteht keinerlei Grund zu der Annahme, dass dieser Fehler bei anderen (höher siedenden) Metallen im entsprechenden Dampfdruckbereich geringer sein muss.

Zur Kritik fordert ferner die von JONES, LANGMUIR und MACKAY gewählte Art der Berechnung der Verdampfungswärme λ_0, indem bei ihr von vornherein die Richtigkeit der SACKUR-TETRODEschen Formel für j_p vorausgesetzt wird[1]). Bei Kenntnis der spezifischen Wärme kann man auf diese Weise für jeden Dampfdruck einen λ_0-Wert berechnen. Indessen hat dieses Verfahren nur dann eine Berechtigung, wenn die so erhaltenen λ_0-Werte einigermassen konstant sind, zum mindesten, wenn sie keinen Gang zeigen. Dies ist aber keineswegs immer der Fall, z. B. sinkt λ_0 beim Molybdän im Intervall von 2070 bis 2504° von 149·2 auf 144·2 kcal. Macht man dagegen von vornherein keinerlei Annahmen über die Grösse von j_p und sucht durch Probieren einen Wert von λ_0, der im ganzen Intervall möglichst konstant ist, so gelangt man beim Wolfram und Molybdän zu recht erheblichen Abweichungen vom SACKUR-TETRODEschen Wert der chemischen Konstanten ($\Delta j_p = +1{\cdot}48 \pm 0{\cdot}50$ beim Wolfram, $\Delta j_p = +3{\cdot}02 \pm 0{\cdot}50$ beim Molybdän), während beim Platin, bei dem die Konstanz der von JONES, LANGMUIR und MACKAY angegebenen λ_0-Werte von vornherein ziemlich befriedigend war, sich nicht viel ändert: ($\Delta j_p = -0{\cdot}25 \pm 0{\cdot}40$).

Im Hinblick auf das oben mitgeteilte Hauptergebnis, dass dort, wo einigermassen zuverlässige Dampfdruckmessungen vorliegen, kein Anlass besteht, einen grösseren Wert für Δj_p anzunehmen als $+0{\cdot}3$, glauben wir als wahrscheinlich hinstellen zu sollen, dass die nach der LANGMUIRschen Methode erhaltenen Dampfdrucke beim *Wo* und *Mo* ähnlich wie beim *Ag* und *Cu* unzutreffend sind, während sie beim *Pt* offenbar annähernd richtig sind.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der nach der KNUDSENschen Methode bei etwa 1000° C Dampfdrucke hoch siedender Metalle von etwa 10^{-4} bis 10^{-2} mm gemessen werden können.
2. Es werden solche Messungen an *Ag, Cu, Au, Sn, Ga* ausgeführt.

[1]) Die Autoren nennen dies eine Verwendung „of the third law of thermodynamics“, eine Ausdrucksweise, die zum mindesten irreführend ist, da die SACKUR-TETRODEsche Formel lediglich auf statisch-kinetischer Grundlage beruht und ihr Inhalt ausserhalb des „dritten Hauptsatzes der Wärmelehre“ liegt.

3. Es wird der Dampfdruck von Blei nach einer Siedemethode gemessen und Messungen anderer Autoren diskutiert.

4. Es werden die chemischen Konstanten von *Pb*, *Ag*, *Cu*, *Au*, *C* neu ermittelt zu:

$$j_{p\,Pb} = -1\cdot59 + \log M^{3/2} + 0\cdot39 \pm 0\cdot36$$
$$j_{p\,Ag} = -1\cdot59 + \log M^{3/2} + 0\cdot65 \pm 0\cdot40$$
$$j_{p\,Cu} = -1\cdot59 + \log M^{3/2} - 0\cdot10 \pm 0\cdot40$$
$$j_{p\,Au} = -1\cdot59 + \log M^{3/2} + 0\cdot56 \pm 0\cdot40$$
$$j_{p\,C} = -1\cdot59 + \log M^{3/2} + 0\cdot00 + \begin{cases} +0\cdot50 \\ -0\cdot20. \end{cases}$$

5. Es werden die Abweichungen vom theoretischen Wert der chemischen Konstante diskutiert und gezeigt, dass eine positive Abweichung im Betrage von 0·3 mit den meisten Resultaten vereinbar ist.

6. Es ergibt sich, dass bei Verwendung der Sackur-Tetrodeschen Werte für j_p und einem Δj_p-Wert von $+0\cdot3$ die Troutonsche Regel mit der Konstante 22·5 auch bei hoch siedenden Metallen recht gut stimmt.

7. Es wird die Langmuirsche Methode zu Messungen von kleinen Dampfdrucken diskutiert und an Hand der eigenen Messungsergebnisse gezeigt, dass ein Teil der mit ihr erhaltenen Ergebnisse mit recht erheblichen Fehlern behaftet zu sein scheint.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Eucken, bin ich für viele Anregungen zu grossem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Bewilligung von Geldmitteln, die für die Durchführung der Untersuchung erforderlich waren.

Breslau, Physik.-Chem. Institut der Technischen Hochschule.
Dezember 1927.

Dampfdrucke und chemische Konstante des Chlors.

Von

P. Harteck.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 28.)

Vorliegende Arbeit wurde unternommen, da einerseits die in der Literatur angegebenen Werte über Chlordampfdrucke stark streuen, andererseits mit den zu Gebote stehenden Apparaten bei verhältnismässig geringem Arbeitsaufwand sehr genaue Resultate zu erwarten waren. Eine genaue Kenntnis der Dampfdruckkurve ist erwünscht für die Berechnung von λ bzw. λ_0, die Verdampfungswärme bzw. die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt und insbesondere die chemische Konstante j_p. Das Fehlerintervall von j_p war hauptsächlich durch dasjenige von λ bedingt, falls die Extrapolation der spezifischen Wärme des Kondensats bis zum absoluten Nullpunkt mit der angenommenen Fehlergrenze zu Recht besteht.

Reindarstellung des Chlors.

Da nach einer statischen Methode der Dampfdruck des Chlors gemessen wurde, musste grösste Sorgfalt auf dessen Reinheit verwendet werden. Insbesondere bei geringen Drucken werden die Messresultate durch kleine Verunreinigungen stark beeinträchtigt. Das Chlor wurde einer Bombe, die halb abgeblasen war, entnommen und dann wiederholt bei sehr geringem Druck fraktioniert. Die Apparatur bestand nur aus Glas (mit Ausnahme des Manometers). Hahnfett und andere von Chlor angreifbare Substanzen waren peinlichst vermieden. Die Glasteile wurden vor dem Zusammenblasen sehr sorgfältig gereinigt; in diese Apparatur wurde reines Chlor eingeleitet, dann dieselbe erwärmt, so dass etwaige geringe Verunreinigungen vollkommen chloriert und die an der Glasoberfläche absorbierte Luftschicht durch Chlor verdrängt wurde. Dies geschah so oft, bis ein Entladerohr, welches zwischen Pumpe und durch ein Ausfrierrohr

mit flüssiger Luft von der mit Chlor gefüllten Apparatur angebracht war, beim Abpumpen keine Entladung mehr anzeigte; dann wurde nochmals mit Chlor gefüllt und abgeschmolzen.

Die Apparatur.

In einem Dewar von 11 cm lichter Weite und 60 cm innerer Höhe befand sich ein Kupferblock A von etwa 8 kg Gewicht, welcher mit seiner Spitze bei entsprechendem Heben oder Senken des Blockes in flüssige Luft tauchen konnte. In einer Bohrung von 7 cm konnte die Ätherfüllung durch einen Rührer auf gleicher Temperatur gehalten werden. Im Äther befand sich ein kleiner Kupferblock, in welchen die Spitzen der Tensionsthermometer und ein etwas aufgeblasenes Glasrohr mit etwa $^1/_2$ cm^3 Chlor eingeführt waren. Nach oben war das Dewargefäss mit Baumwolle gut verpackt. Das flüssige Chlor stand in Verbindung mit einem Quarzspiralmanometer[1]). Zwischen Glas und Quarz war ein Schliff angebracht, der von aussen mit weissem Siegellack verkittet war, so dass das Chlor nicht verunreinigt werden konnte. Die Verbindungsrohre hatten eine lichte Weite von wenigen Millimetern, um das Volumen möglichst klein zu machen. Dadurch war gewährleistet, dass der Dampfdruck sich bis zur Sättigung einstellen konnte. Die Tensionsthermometer waren nach der Vorschrift von STOCK und HENNING angefertigt[2]). Als Füllung wurde HCl und NH_3 genommen. Die Temperatur wurde bei kleinen Chlordampfdrucken durch die Tension des HCl an die Temperaturskala der Reichsanstalt angeschlossen und nachdem HCl Atmosphärendruck erreichte, durch die des NH_3. Ein Kathetometer war so aufgestellt, dass die Tensionsthermometer und das Kompensationsmanometer des Quarzmanometers beobachtet werden konnten. Der Fehler bei der Druckablesung dürfte bei kleinen Drucken 0·1 mm nicht überschreiten.

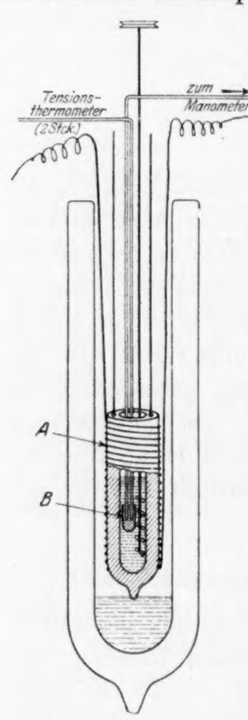


Fig. 1.

[1]) Z. B.: BODENSTEIN und DUX, Z. Elektrochem. 1912. [2]) Z. Physik 4, 226. 1921.

Ausführung der Versuche.

Nachdem das Chlor eingefüllt war, wurde auf etwa 130° abs. abgekühlt und festgestellt, dass mit dem Manometer keine Tension beobachtet werden konnte. Geringe Mengen HCl hätten sich schon bemerkbar gemacht. Die Wärmekapazität des Kupferblockes mit Füllung war so gross, dass bis zu der jeweiligen Temperatur, bei der eine Ablesung gemacht werden sollte, hinaufgeheizt werden musste, denn ohne Heizung stieg die Temperatur, wenn die Spitzen nicht mehr in flüssige Luft eintauchte in etwa $^1/_2$ Stunde um 1° C. Beim Heben oder Senken der Tensionsthermometer um einige Zentimeter im kleinen Kupferblock war auch nicht die geringste Temperaturänderung zu bemerken. Nachdem eine Reihe von Ablesungen gemacht worden war, wurde der Kupferblock gesenkt, so dass die Spitze in flüssige Luft eintauchte und die Temperatur sank. Kleine flüchtige Verunreinigungen, z. B. HCl, machen sich dadurch bemerkbar, dass der nun beobachtete Druck mit dem ursprünglich bei derselben Temperatur aufgenommenen nicht übereinstimmt, sondern etwas grösser ist.

Ergebnisse.

Dampfdrucke.

T (abs.)	p (mm)	T (abs.)	p (mm)	T (abs.)	p (mm)
162·7	2·6	181·7	22·9	219·5	$288{\cdot}_0$
165·7	3·4	183·7	26·9	219·9	$295{\cdot}_0$
169·5	6·1	185·8	31·8	220·4	$302{\cdot}_4$
170.3_5	7·2	197·6	76·0	234·5	611
170·9	7·7	198·1	78·1	234·7	619
172·7	9·9	199·6	86·4	$234{\cdot}8_5$	624
178·8	17·4	210·3	$169{\cdot}_0$	235·1	630
179·5	18·5	210·9	$175{\cdot}_5$	245·2	634
180·2	19·6	211·3	$181{\cdot}_4$		

Hieraus erhält man durch Extrapolation für den Siedepunkt $p_{760\,mm}$ $T = -33{\cdot}95° \pm 0{\cdot}10$. Durch den Schnittpunkt von Dampfdruckkurve und Sublimationskurve ergibt sich für den Tripelpunkt $p = 9{\cdot}8$ mm, $T = -100{\cdot}5° \pm 0{\cdot}30$. Die angegebenen Werte stimmen befriedigend mit Literaturangaben überein. So ergibt für 198·1° abs. obige Tabelle 78·1 mm, während Henglein, G. v. Rosenberg und A. Muchlinski[1]) bei einer Gegenüberstellung verschiedener Autoren für dieselbe absolute Temperatur folgende Werte angeben:

[1]) Henglein, G. v. Rosenberg und A. Muchlinski, Z. Physik 11, 6. 1922.

HENGLEIN, R. und M. . .	82·6 mm
KNIETSCH	88·0 „
PELLATON	82·0 „
MC. INTUSH	77·3 „

Die Abweichung liegt im allgemeinen in dem Sinne, dass die Differenzen der log p anderer Autoren und der meinigen Werte mit fallender Temperatur zunehmen; auch der Schmelzpunkt liegt um etwa 2° höher. Beides lässt sich durch den höheren Reinheitsgrad des hier verwendeten Chlors erklären.

Die chemische Konstante von Chlor wurde berechnet mit denselben Daten für Wärmeinhalt des Kondensats, Schmelzwärme und die Korrektionen für das Gas, wie sie A. EUCKEN, E. KARWAT und F. FRIED[1]) angeben. Molwärme des Dampfes $c_p = \frac{7}{2} R + \varphi\left(\frac{830}{T}\right)$, wobei φ die PLANCK-EINSTEINsche Funktion für einen Freiheitsgrad bedeutet[2]). Nach dem von obigen Autoren benutzten Rechenschema ergibt sich für λ_0 7370 cal ± 10 cal und für j_p $1{\cdot}67_5$; der wahrscheinliche Fehler der chemischen Konstanten, der durch die Dampfdruckmessung bedingt ist, beträgt 0·01. Durch die dem Wärmeinhalt des Kondensats anhaftende Unsicherheit erhöht sich dieser Betrag auf +0·07, −0·12[3]). Der hier angegebene Wert von j_p liegt noch gerade in dem von EUCKEN, KARWAT und FRIED gegebenen Fehlerbereich. Der von K. WOHL[4]) aus elektrochemischen Daten errechnete Wert beträgt 1·96 ± 0·26. Sein Fehlerbereich und der oben angegebene überschneiden einander. K. JELLINEK und R. ULLOTH[5]) berechnen aus der Chlortension von Metallchloriden ($AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$) die chemische Konstante für Cl_2 und finden als „Generalmittel" aus verschiedenen Messergebnissen 1·99; die äusserste Abweichung vom

[1]) A. EUCKEN, E. KARWAT u. F. FRIED, Z. Physik **29**, Heft 1. 1924. [2]) Gegenüber dem aus calorischen Daten ermittelten Θ-Wert von 830 ergibt sich nach H. KUHN (Z. Physik **39**, 88. 1926) in befriedigender Übereinstimmung $\Theta = 812$. [3]) Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Prof. EUCKEN wird der Fehler für das Kondensat nach Erfahrungen, die in jüngster Zeit in seinem Institut gemacht wurden, am besten durch das oben angegebene unsymmetrische Fehlerintervall berücksichtigt (abweichend von oben zitierter Arbeit), da die c_p-Messungen KARWATS oberhalb 150° abs. wahrscheinlich einige (2 bis 4%) Prozent zu hoch liegen (vgl. hierzu auch W. F. GIAUQUE und R. WIEBE, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 101. 1928). [4]) K. WOHL, Z. physikal. Chem. **110**, 169. 1924. [5]) K. JELLINEK u. R. ULLOTH, Z. physikal. Chem. **119**, 161. 1926.

Generalmittel, die vorkommt, beträgt — 0·18. Der wahrscheinliche Fehler des Generalmittels ist viel kleiner. Die Autoren finden in der Tatsache, dass bei verschiedenen Metallchloriden innerhalb der Fehlergrenzen der nämliche Wert für die chemische Konstante resultiert, „einen ausgezeichneten Beweis für die Richtigkeit des NERNSTschen Wärmetheorems". Sie übersehen indessen hierbei, dass ihr Generalmittel für die chemische Konstante entgegen der Forderung des NERNSTschen Theorems recht erheblich von dem aus der Dampfdruckkurve zu berechnendem j_p abweicht. Um diese Abweichung, welche etwa 0·3 beträgt und log 2 entspricht, zu sichern, ist eine Messung der spezifischen Wärme eines Metallchlorids bis zu sehr tiefen Temperaturen vorgesehen.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der die Sättigungsdrucke von Chlor zwischen 2·6 und 634 mm *Hg* gemessen wurden.

2. Für den $Kp._{760\ mm}$ des Chlors wird — 33·95° C für den Schmelzpunkt — 100·5° C gefunden. Der Druck am Tripelpunkt beträgt 9·8 mm.

3. Es wird für die chemische Konstante des zweiatomigen Chlors $1{\cdot}67_5 \begin{cases} +0{\cdot}07 \\ -0{\cdot}12 \end{cases}$ gefunden und auf den Widerspruch mit dem NERNSTschen Theorem hingewiesen; da der aus Gleichgewichten berechnete Wert im Mittel um etwa 0·3 grösser ist.

Breslau, Physik.-Chem. Institut der Technischen Hochschule.
Dezember 1927.

Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen.

II. Über die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen.

Von

A. v. Kiss.

Nach Untersuchungen von Irene Bossányi.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 2. 28.)

1. Einleitung.

Die Geschwindigkeit einer bimolekularen Ionenreaktion kann nach J. N. Brönsted[1]) durch die Gleichung:

$$v = \frac{h c_A c_B f_A f_B}{f_X}$$

beschrieben werden, wo c_A und c_B bzw. f_A und f_B die Konzentrationen bzw. Aktivitätskoeffizienten der Ausgangsstoffe, f_X der Aktivitätskoeffizient des kritischen Komplexes und h eine von der Salzkonzentration unabhängige Geschwindigkeitskonstante sind; h wird aber nur in verdünnten Salzlsöungen von der Salzkonzentration bzw. vom Medium unabhängig sein. Hier besteht die Salzwirkung in der aktivitätsvermindernden Wirkung der Neutralsalze, und kann durch den kinetischen Aktivitätsfaktor in die Rechnung eingeführt werden. Ganz allgemein wird dann die Gleichung lauten:

$$v = \frac{h_R h_M c_A c_B f_A f_B}{f_X},$$

wo h_R eine von der Reaktion, nicht aber vom Medium abhängige, und h_M eine vom Medium, nicht aber von der Reaktion abhängige Konstante bedeutet[2]).

Danach ist vorauszusehen, dass die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen in verdünnten Lösungen einem ganz anderen Gesetz

---

[1]) Brönsted, Z. physikal. Chem. 115, 359. 1925. [2]) Loc. cit., S. 362.

folgen wird, als in konzentrierten. Um diese Folgerungen zu prüfen, haben wir über die Reaktion zwischen Persulfat- und Jodionen in konzentrierten Salzlösungen Versuche ausgeführt. Von den Resultaten dieser Versuche möchte ich im folgenden kurz berichten. Was die experimentelle Einrichtung betrifft, so verweise ich auf eine frühere Arbeit[1]).

2. Über die Konzentrationswirkung der Reaktionskomponenten.

Bei den Ionenreaktionen mit positivem Salzeffekt in verdünnten Lösungen folgen die Konzentrationswirkungen der Reaktionskomponenten und die Neutralsalzwirkung der isotypen Ionen demselben Gesetz. Wenn die Neutralsalze in grösserer Konzentration anwesend sind, kann man nach Brönsted[2]) erwarten, dass die einfachen Geschwindigkeitsgesetze gelten werden, gerade so, wie alle Ionengleichgewichte dem einfachen Gesetz unterworfen sind, wenn sie in konzentrierten Salzlösungen als Lösungsmittel sich einstellen können. Ändern sich die Konzentrationen der Reaktionskomponenten in einer als Lösungsmittel dienenden starken Salzlösung, so bleiben die Aktivitätskoeffizienten und somit die kinetischen Aktivitätskoeffizienten unverändert[3]).

Wie J. Holluta und F. Martini[4]) zeigen konnten, verschwindet bei der Reaktion zwischen Ferri- und Thiosulfationen die Konzentrationswirkung der Reaktionskomponenten in 1 norm. $NaCl$-Lösung nahezu vollständig (Tabelle 1). Dies ist eine Reaktion mit negativem Salzeffekt, bei welcher der kinetische Aktivitätsfaktor die Form $\frac{f_1 f_3}{f_2}$ hat. Um die erwähnten Folgerungen bei einer Reaktion mit positiver

Tabelle 1.

Nr.	$FeCl_3$	$Na_2S_2O_3$	k_2
15	0·002	0·002	53·2
18	0·001	0·001	40·5
19	0·001	0·002	45·0
20	0·004	0·002	53·6

[1]) A. v. Kiss und L. v. Zombory, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 225. 1927. A. v. Kiss und V. Bruckner, Z. physikal. Chem. **128**, 71. 1927. [2]) Brönsted, Z. physikal. Chem. **103**, 307. 1922. [3]) Z. physikal. Chem. **102**, 205. 1922. [4]) J. Holluta und F. Martini, Z. anorgan. u. allgem. Chem. **140**, 221. 1924.

Salzwirkung von dem Typus $\frac{f_1 f_2}{f_3}$ zu kontrollieren, haben wir in $MgSO_4$-Lösungen bei zwei verschiedenen Konzentrationen der Reaktionskomponenten ($c_J = 0{\cdot}025$ bzw. $0{\cdot}0125$ norm. und $c_{S_2O_8} = 0{\cdot}0125$ bzw. $0{\cdot}00625$ norm.) Versuche ausgeführt. Wie aus den in der Tabelle 2 zusammengestellten Daten ersichtlich, nimmt der Quotient $\frac{k_{c_1}}{k_{c_2}}$ der Geschwindigkeitskonstanten mit wachsender Salzkonzentration ab. Bei dieser Reaktion verschwindet die Konzentrationswirkung erst in viel konzentrierteren Lösungen, als bei der früher erwähnten Reaktion. Die Versuchsdaten sind noch zu mangelhaft, um entscheiden zu können, ob diese Unterschiede als individuelles Verhalten der Reaktion, eventuell der Neutralsalze, aufgefasst werden müssen, oder ob die Reaktionen von gleichem Typus sich gleich verhalten werden. Wie auch die Frage steht, es ist eine experimentelle Tatsache, dass die Konzentrationswirkung der Reaktionskomponenten einem ganz anderen Gesetz folgt in verdünnten Salzlösungen als in konzentrierten.

Tabelle 2.

$MgSO_4$-Konz.	k_1	k_2	$\frac{k_1}{k_2}$
—	158	118	1·34
0·05	206	169	1·22
0·5	369	320	1·15
1·0	523	456	1·13
2·0	920	830	1·10
3·0	1580	1570	1·00

3. Das Gesetz der Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen.

Nach dem anfangs Gesagten setzt sich die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen aus der Mediumwirkung und der Konzentrationswirkung, verursacht durch die Aktivitätsänderung der Reaktionspartner, zusammen. In verdünnten Lösungen muss man mit der Konzentrationswirkung rechnen. Diese Wirkung bleibt bei den Reaktionen aus, bei welchen neutrale Moleküle oder neutrale Moleküle und Ionen gemeinsam beteiligt sind. In konzentrierten Salzlösungen verschwindet die Konzentrationswirkung beinahe vollständig und bleibt nur die Mediumwirkung bestehen. G. Schmid und R. Olsen[1])

[1]) G. Schmid und R. Olsen, Z. physikal. Chem. **124**, 97. 1926.

möchten nur die in konzentrierten Salzlösungen vorkommende reaktionsbefördernde Wirkung der Neutralsalze (die Mediumwirkung) als Neutralsalzwirkung ansehen. In Lösungen von mittlerer Konzentration sind alle beiden Wirkungen vorhanden, hier sind also die Verhältnisse die verwickeltsten.

Die aktivitätsändernde Wirkung der Neutralsalze ist auch ganz verschieden in verdünnten und in konzentrierten Salzlösungen. In verdünnten Lösungen nimmt die Aktivität der Ionen ab, in konzentrierteren wird sie gesteigert. Bei Chloriden und Nitraten hat die aktivitätsvermindernde Wirkung in 0·2 bis 0·5 norm. Salzlösungen ihr Maximum[1]).

Nach BRÖNSTED sollen bei der besprochenen Reaktion die die Konzentrationsabhängigkeit des kinetischen Aktivitätsfaktors wiedergebenden Kurven bis zur Konzentration 0·2 norm. gegen die Abszissenachse konkav laufen. Dies zeigt auch der Verlauf der $\frac{hF}{c}$- bzw. $\frac{k}{c}$-Kurven in verdünnten Lösungen. Von 0·5 norm. Konzentration an sind die Kurven gegen die Abszissenachse konvex. Dies Verhalten lässt vermuten, dass die Kurven in mittlerer Konzentration einen Wendepunkt haben werden, d. h. das Gesetz, welches die Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante beschreibt, erleidet in dem Gebiete eine Änderung.

Nach den Untersuchungen von G. GRUBE und G. SCHMID[2]) folgt die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen der Regel:

$$dk = \alpha k dc \qquad \text{integriert: } \ln \frac{k_2}{k_1} = \alpha (c_2 - c_1),$$

wo k die Geschwindigkeitskonstante, c die Konzentration des Neutralsalzes, α eine von der Reaktion und dem Neutralsalze abhängige Konstante ist. Diese Regel stimmt streng in den bis jetzt untersuchten Fällen bei Reaktionen, wo die Reaktionskomponenten gemischt Ionen und neutrale Moleküle sind, oder wenn die Reaktion durch Ionen katalysiert wird. Sogar die aus Messungen der EMK berechnete Aktivität ändert sich im Sinne der Theorie mit der Salzkonzentration.

Man kann erwarten, dass die Neutralsalzwirkung (Mediumwirkung) in konzentrierten Salzlösungen auch bei den Ionenreaktionen das Gesetz von GRUBE und SCHMID befolgen wird. Um dies zu zeigen, haben

[1]) L. MICHAELIS und MIZUTANI, Z. physikal. Chem. **112**, 74. 1924. [2]) G. GRUBE und G. SCHMID, Z. physikal. Chem. **119**, 25. 1926.

wir bei der besprochenen Reaktion bei derselben Konzentration der Ausgangsstoffe Versuche ausgeführt. Die Neutralsalze sind so ausgewählt, dass die verschiedenen Salztypen auf ihre Wirkung untersucht werden sollen.

Da nach den Literaturdaten in konzentrierten Salzlösungen der Mechanismus der Reaktion sich sehr oft ändert, so haben wir in der Hinsicht erst einige Versuche ausgeführt. Wie die in Tabelle 3 wiedergegebenen Versuchsdaten zeigen, bekommt man bimolekular gerechnet gute Konstanten, d. h. der Mechanismus der Reaktion bleibt auch in konzentrierten Salzlösungen unverändert. Dieser Umstand macht die Reaktion zur Untersuchung der Neutralsalzwirkung geeignet.

Tabelle 3.

t	x	$k \cdot 10^5$
0	0·793	—
5	1·255	158
13	1·868	157
23	2·471	160
33	2·971	162
45	3·446	161
65	4·035	159
95	4·616	

4. Die Besprechung der Versuchsdaten.

Wie aus den in der Tabelle 4 zusammengestellten Daten ersichtlich, wird die Reaktion durch die untersuchten Neutralsalze in sehr verschiedenem Masse beschleunigt. Es zeigen sich in gleichkonzentrierten Lösungen Unterschiede von beinahe 100%.

Tabelle 4.

Salz-Konz.	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$Mg(NO_3)_2$	KNO_3	H_4NNO_3	$NaNO_3$	KCl	$NaCl$	$LiCl$
0·5	328	340	—	573	—	—	—	—	312
1·0	456	523	593	906	—	552	1200	628	468
2·0	828	954	1090	1320	1450	879	2140	1240	899
3·0	1550	—	—	2010	—	—	3460	2050	—
3·5	—	1940	—	—	—	—	—	—	—
4·0	2460	—	2910	—	2650	1590	5200	3380	1790
6·0	—	—	6240	—	4090	2500	—	—	3650
8·0	—	—	—	—	6070	—	—	—	7310

Wenn die $\log k$-Werte als Ordinaten und die zugehörigen Salzkonzentrationen als Abszissen aufgetragen werden, so bekommt man

bei den verschiedenen Salzen bei verschiedener Konzentration derselben den ungefähr linearen Zusammenhang [siehe Fig. 1[1])]. Von der strengen Gültigkeit der Regel kann aber nur in ganz konzentrierten Lösungen die Rede sein, was mit dem anfangs Gesagten gut übereinstimmt.

Die Kurven verlaufen sogar bei den isotypen Salzen mit gleichen Anionen nicht ganz symbat. Bei den Salzen von verschiedenem Typus und bei den isotypen Salzen mit verschiedenen Anionen schneiden sie sich ganz regellos.

Wenn zu der Neutralsalzwirkung eine katalytische Wirkung der salzbildenden Ionen hinzukommt, dann werden, indem die katalytische

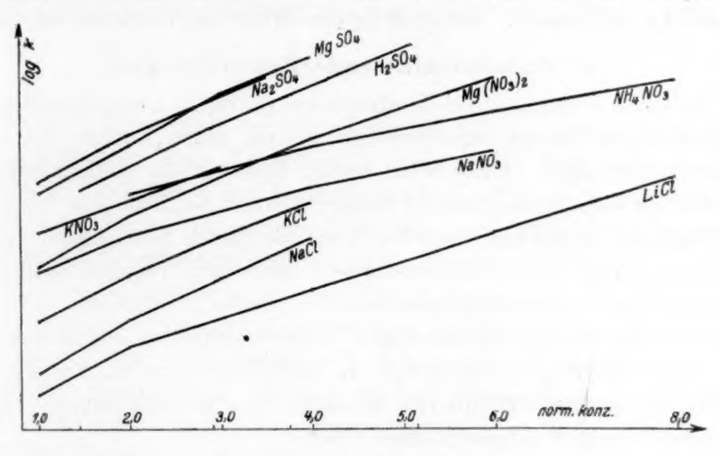


Fig. 1.

Wirkung mit der Salzkonzentration proportional anwächst, nicht die $\log k$-, sondern die $\log \frac{k}{c}$-Werte (c = Neutralsalzkonzentration) lineare Funktionen der Salzkonzentration sein. Das Bestehen einer katalytischen Wirkung wird durch den Verlauf der Kurven nicht angedeutet.

Was die Literaturdaten betrifft, so haben W. F. Timofeew, G. E. Muchin und W. Gurewitsch[2]) bei der Reaktion zwischen Ferri- und Stannoionen $\left(\text{Reaktionstypus} \frac{f_3 f_2}{f_5}\right)$ die Geschwindigkeitskonstante in konzentrierteren $NaCl$-Lösungen bestimmt. $\log k$ ändert sich nicht

[1]) Damit die Kurven sich gegenseitig nicht schneiden sollen, wurde ihr Nullpunkt bei den Nitraten und Sulfaten verschoben. [2]) W. F. Timofeew, G. E. Muchin und W. Gurewitsch, Z. physikal. Chem. 115, 168. 1925.

linear mit der Salzkonzentration. J. Holluta und F. Martini[1]) haben bei der Reaktion zwischen Thiosulfat- und Ferriionen (Reaktionstypus $\frac{f_3 f_2}{f_1}$) die Geschwindigkeit der Reaktion in $NaCl$-Lösungen bestimmt. Es besteht kein linearer Zusammenhang. In allen beiden Fällen ändert sich aber der Mechanismus der Reaktion in konzentrierteren Salzlösungen, und so kann diesen Versuchsdaten kein grösseres Gewicht beigelegt werden. Doch wäre es verfehlt, aus den jetzigen Versuchsdaten weitergehende Folgerungen zu ziehen. Zur Verallgemeinerung sind weitere Versuchsdaten besonders bei Reaktionen mit negativem Salzeffekt erwünscht. Es sind in der Hinsicht Versuche im Gange.

5. Zusammenfassende Betrachtungen.

Welchen Ursachen die Neutralsalzwirkung in konzentrierten Lösungen letzten Endes zugeschrieben werden muss, können wir einstweilen kaum sagen. Dazu wäre nötig, dass wir die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Ionen in konzentrierten Salzlösungen besser als jetzt kennen, weiterhin, dass wir über die durch Salzzusätze hervorgerufenen Änderungen, die einstweilen unter dem Sammelnamen Mediumwirkung zusammengefasst werden, besser orientiert sind. Vor allem ist ein reiches zuverlässiges Versuchsmaterial bei Reaktionen von verschiedenem Typus nötig. In der Richtung sind Versuche im Gange. So möchte ich mit den theoretischen Betrachtungen warten, bis diese Versuche abgeschlossen sind.

Zusammenfassung.

1. Auch bei der besprochenen Reaktion verschwindet die Konzentrationswirkung der Reaktionskomponenten auf den Wert der Geschwindigkeitskonstante in konzentrierten Salzlösungen beinahe vollständig.

2. In konzentrierten Salzlösungen folgt die Neutralsalzwirkung dem Gesetz von Grube und Schmid, d. h. der Wert der Geschwindigkeitskonstante ändert sich linear mit der Salzkonzentration.

Die Untersuchungen waren nur durchführbar dank der von dem Ungarischen Staatsfonds zur Förderung der Naturwissenschaften zur Verfügung gestellten Mittel, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

[1]) J. Holluta und F. Martini, Z. physikal. Chem. **149**, 221. 1925.

Szeged (Ungarn), II. Chem. Institut der Universität.

November 1927.

Beiträge zur Kenntnis der elektrolytischen Lösungskräfte und des elektrolytischen Ionenzustands. III[1].

Löslichkeiten und Lösungskräfte, Lösungs- und Ionisierungsvermögen.

Von

Karl Fredenhagen.

(Eingegangen am 17. 2. 28.)

Zu dem Handbuch der Physik hat H. G. GRIMM einen sehr interessanten Beitrag über Atomchemie geliefert, in dem er in den Abschnitten „Löslichkeit und Ioneneigenschaften" und „Löslichkeit und energetische Daten" zusammenfasst, was man über den Zusammenhang der Löslichkeiten mit anderen messbaren Grössen aussagen kann[2]). Die besonders auch von FAJANS gemachten Ansätze suchen Beziehungen zwischen den Löslichkeiten und den „Deformierbarkeiten der Ionen", den „Gitterenergien", sowie den „Hydratationswärmen der Ionen" herzustellen. Da sich die hier eingeschlagenen Gedankengänge nicht kurz wiedergeben lassen, verweise ich auf die klaren Ausführungen GRIMMS und möchte nur bemerken, dass keiner der bisher gemachten Ansätze dazu führt, Löslichkeiten auf Grund anderer Daten berechnen oder auch nur angenähert schätzen zu können.

Ich möchte nun im folgenden ausführen, was sich auf Grund der in meinen beiden vorhergehenden Arbeiten entwickelten Beziehungen über Löslichkeiten und Lösungskräfte, sowie über das Lösungs- und Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel aussagen lässt.

Unter der Löslichkeit Lg einer Substanz verstehen wir die in einem Liter der Lösung gelöste Menge, ausgedrückt in Grammolen. Da alle Stoffe einen gewissen Dampfdruck haben, können wir ihre Löslichkeiten auf die Gasphase zurückführen, indem wir die Verteilungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase betrachten. Wir wollen hierbei

---

[1]) Siehe Z. physikal. Chem. **128**, 1, 239. 1927. Diese beiden vorhergehenden Arbeiten sind im folgenden als I und II zitiert. [2]) Handbuch der Physik. Bd. XXIV. S. 576. Julius Springer, Berlin 1927.

annehmen, dass die Konzentrationen, in denen die Stoffe in der Gasphase auftreten, stets so klein sind, dass die Gasgesetze gelten, oder mit anderen Worten, dass in der Gasphase die chemischen Potentiale der einzelnen Stoffe voneinander unabhängig sind. Zwischen der Gasphase und einer flüssigen Phase wird sich dann nach dem Verteilungssatz Gleichgewicht ausbilden, gemäss Gleichung:

$$\frac{c'}{c} = L. \tag{1}$$

Hierin bedeuten c die Sättigungskonzentrationen in der Gasphase, c' die in der Flüssigkeitsphase und L den Henry-Koeffizienten oder die Verteilungszahl. Ich habe in II, S. 254 ausgeführt, dass die Verteilungszahlen ein Mass der zwischen Lösungsmittel und Gelöstem wirksamen Lösungskräfte darstellen. Wir wollen hierbei zunächst davon absehen, dass diese Lösungskräfte und damit die Verteilungszahlen von der Konzentration abhängig sind, und uns auf solche Konzentrationen beschränken, in denen die Abhängigkeit nicht merklich ins Gewicht fällt.

Die Löslichkeit Lg einer Substanz ist hiernach durch die Gleichung gegeben:

$$Lg = c' = L \cdot c. \tag{2}$$

Wenn ein Stoff in zwei Modifikationen 1 und 2 vorliegt, so haben beide Modifikationen verschiedene Löslichkeiten. Die Lösungskräfte sind offenbar dieselben und die verschiedenen Löslichkeiten erklären sich nur daraus, dass die beiden Modifikationen verschiedene Dampfdrucke haben. Wir erhalten demgemäss für die den beiden Modifikationen entsprechenden Löslichkeiten $L_1 g$ und $L_2 g$:

$$L_1 g = L c_1, \tag{3}$$

$$L_2 g = L c_2, \tag{3a}$$

worin c_1 und c_2 die den verschiedenen Dampfdrucken der beiden Modifikationen entsprechenden Sättigungskonzentrationen in der Gasphase darstellen. Ebenso werden sich für zwei verschiedene Stoffe verschiedene Löslichkeiten ergeben, wenn diese Stoffe bei gleichen vom Lösungsmittel auf sie ausgeübten Lösungskräften verschiedene Dampfdrucke haben. Und da die Dampfdrucke der einzelnen Stoffe häufig um viele Zehnerpotenzen verschieden sind, so werden sich, wie wir noch näher sehen werden, in vielen Fällen trotz gleicher Lösungskräfte sehr verschiedene Löslichkeiten ergeben, ja wir werden zahlreiche Fälle kennen lernen, in denen Stoffe bei sehr viel kleineren auf sie aus-

geübten Lösungskräften doch grössere Löslichkeiten haben, weil sie entsprechend grössere Dampfdrucke besitzen.

Eine vollständige Theorie der Löslichkeiten setzt also sowohl eine Theorie der Dampfdrucke der zu lösenden Stoffe voraus, wie eine solche der Lösungskräfte, d. h. der zwischen den zu lösenden Stoffen und dem Lösungsmittel stattfindenden Wechselwirkungen.

Beide Theorien liegen auf völlig verschiedenen Gebieten und erfordern getrennte Behandlung.

Wir wollen uns im folgenden nur mit den Lösungskräften beschäftigen und voraussetzen, dass uns die Dampfdrucke und damit die Konzentrationen der Stoffe in der Gasphase gegeben seien.

Wenn es sich um einen einheitlichen Stoff handelt, der in Gas- und Flüssigkeitsphase in derselben Molekülart vorkommt, haben wir es nur mit einer Verteilungszahl zu tun; anders ist es, wenn Verbindungen vorliegen. Die Verbindungen, welche uns am meisten interessieren, sind die Säuren, Basen und Neutralsalze, also allgemein die sogenannten binären Verbindungen, welche nach dem Schema: $BS = B + S$ zusammengesetzt und in Wasser und anderen geeigneten Lösungsmitteln mehr oder weniger weit in ihre Ionen zerfallen sind. Bei derartigen Verbindungen haben wir also in Gas- und Flüssigkeitsphase je drei Bestandteile und deshalb drei verschiedene Verteilungszahlen zu berücksichtigen. Die Gleichgewichte in der mit der zu lösenden Verbindung gesättigten Gas- und Flüssigkeitsphase seien durch die Gleichungen gegeben:

$$c_{(B)} \cdot c_{(S)} = k\, c_{(BS)}, \tag{4}$$

$$c'_{(B^+)} \cdot c'_{(S^-)} = k'\, c'_{(BS)}. \tag{4a}$$

Wenn wir mit $P_{(B)}$ und $P_{(S)}$ die von mir in meinen früheren Arbeiten definierten elektrolytischen Verteilungszahlen der beiden Komponenten B und S gegen das gegebene Lösungsmittel, und mit $L_{(BS)}$ die Verteilungszahl der undissoziierten Verbindung bezeichnen, so erhalten wir folgende Beziehungen für das Ionenprodukt der Verbindung, für ihre Gesamtlöslichkeit und für ihre elektrolytische Dissoziationskonstante.

Das Ionenprodukt ist gegeben durch die Gleichung:

$$c'_{(B^+)} \cdot c'_{(S^-)} = (P_{(B)} \cdot P_{(S)}) \cdot c_{(B)} \cdot c_{(S)}. \tag{5}$$

Die Löslichkeit der undissoziierten Verbindung durch:

$$c'_{(BS)} = c_{(BS)} \cdot L_{(BS)}, \tag{5a}$$

die Gesamtlöslichkeit Lg durch:

$$Lg = \{(P_{(B)} \cdot P_{(S)}) \cdot (c_{(B)} \cdot c_{(S)}\}^{1/2} + L_{(BS)} \cdot c_{(BS)} \tag{6}$$

und die elektrolytische Dissoziationskonstante k' durch:

$$k' = k \frac{P_{(B)} \cdot P_{(S)}}{L_{(BS)}}. \tag{7}$$

Wenn uns das Gleichgewicht in der Gasphase, d. h. die Sättigungskonzentrationen und die Dissoziationskonstante dieser Phase bekannt sind, können wir also Ionenprodukte, Gesamtlöslichkeiten und die elektrolytischen Dissoziationskonstanten einer gegebenen Verbindung in einem gegebenen Lösungsmittel berechnen, sofern uns die drei eingehenden Verteilungszahlen bekannt sind.

Die Berechnung der elektrolytischen Verteilungszahlen und der Ionenprodukte.

Wir wollen uns zunächst mit der Berechnung der Ionenprodukte beschäftigen, da in diese nur die elektrolytischen Verteilungszahlen $P_{(B)}$ und $P_{(S)}$ eingehen.

Ich habe in meinen früheren Arbeiten dargelegt, dass die elektrolytischen Verteilungszahlen durch die Dampfdrucke der Elemente und ihre Normalpotentiale gegen das betreffende Lösungsmittel bestimmt sind, in dem die Ionenprodukte bestimmt werden sollen.

Tabelle 1. Elektrolytische Verteilungszahlen.

Vorgang	Normal-potential ε_k in Volt	Dampf-druck (log) in Atm.	Verteilungs-potential in Volt	log P
$H_2 \rightarrow 2\,H^+$	0·0	0·0	− 0·039	1·35
$F_2 \rightarrow 2\,F^-$	+ 2·7	0·0	+ 2·7	93·1
$Cl_2 \rightarrow 2\,Cl^-$	+ 1·36	0·0	+ 1·40	48·3
$Br_2 \rightarrow 2\,Br^-$	+ 1·08	− 0·64	+ 1·14	39·3
$J_2 \rightarrow 2\,J^-$	+ 0·54	− 3·58	+ 0·68	23·6
$Hg \rightarrow Hg^{++}$	+ 0·86	− 5·76	+ 0·61	− 22·4
$Ag \rightarrow Ag^+$	+ 0·80	− 45·4	− 1·91	31·6
$Pb \rightarrow Pb^{++}$	− 0·12	− 30·0	− 1·05	35·5
$Tl \rightarrow Tl^+$	− 0·33	− 24·5	− 1·83	31·5
$Cd \rightarrow Cd^{++}$	− 0·40	− 14·4	− 0·86	29·6
$Zn \rightarrow Zn^{++}$	− 0·76	− 17·9	− 1·32	45·5
$Na \rightarrow Na^+$	− 2·71	− 13·4	− 3·49	60·2

In Tabelle 1 sind für Wasser als Lösungsmittel die elektrolytischen Verteilungszahlen einer Anzahl von Elementen berechnet. Spalte 1 enthält den elektromotorisch wirksamen Vorgang. Spalte 2 das gegen die normale Wasserstoffelektrode gemessene sogenannte Normalpoten-

tial. Spalte 3 den Logarithmus des Dampfdrucks der betreffenden Elemente in Atmosphären. Spalte 4 das von mir früher definierte Verteilungspotential der Elemente, also das Potential, das sich ergeben würde, wenn das betreffende Element in der Gasphase die Konzentration 1 hätte und wir das dieser Konzentration entsprechende Potential gegen die normale Konzentration seiner Ionen bestimmen würden. Spalte 5 endlich enthält den Logarithmus der sich aus diesem Verteilungspotential berechnenden elektrolytischen Verteilungszahlen. Diese elektrolytischen Verteilungszahlen geben an, wieviel grösser die Konzentration der Ionen in dem betreffenden Lösungsmittel sein muss, als die Konzentration der zugehörigen Atome in der Gasphase, damit zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase Verteilungsgleichgewicht und zugleich das Potential 0 herrscht.

Ein Vergleich der Normalpotentiale mit den Verteilungspotentialen zeigt, dass diese durchaus nicht den gleichen Gang haben. Besonders gross ist der Unterschied beim *Hg* und beim *Ag*. Während *Hg* mit seinem grossen Dampfdruck ein Verteilungspotential ergibt, das von seinem Normalpotential nur wenig verschieden ist, ist beim *Ag* das Verteilungspotential von dem Normalpotential um 2·7 Volt verschieden. Das *Ag* rückt wegen seines aussergewöhnlich niedrigen Dampfdrucks an eine ganz andere Stelle und zeigt ein Verteilungspotential, das grösser ist als das von *Cd*, *Zn* und sogar von *Tl*. Wir werden weiter unten noch näher zu erörtern haben, dass das Normalpotential nur massgebend ist für das Abscheidungspotential der Elemente im festen Zustand, während das elektrolytische Verhalten der Elemente in ihren Verbindungen durch ihre Verteilungspotentiale bestimmt wird.

Mit Hilfe dieser Verteilungszahlen habe ich im folgenden für eine Reihe von Verbindungen nach Gleichung (5) die Ionenprodukte ihrer gesättigten wässerigen Lösungen berechnet. Bei der Durchführung dieser Rechnungen haben mich Herr Gerhard Jung und Herr Johannes Dahmlos sehr wirksam unterstützt, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Tabelle 2 enthält in Spalte 1 die Formeln der Verbindungen, für welche die Berechnungen durchgeführt sind, und in Spalte 2 die Bildungswärmen der gasförmigen Verbindungen aus ihren gasförmigen Komponenten. Bei den Quecksilbersalzen konnten die Sublimationswärmen eingesetzt werden, während bei den übrigen Salzen die Verdampfungswärmen der geschmolzenen Salze in Rechnung gesetzt wur-

Tabelle 2.

Ionenprodukte und elektrolytische Dissoziationskonstante.

1	2	3	4	5	6	
Verbindung	Bildungs-wärme	$\log K_c$	$\log c_{(BS)}$	$\log (c_{(B)} \cdot c_{(S)})$	log Ionenprod.	
					ber.	gef.
$HgCl_2$	49·30	— 31·54	— 8·18	— 39·72	—13·82	—14·59
$HgBr_2$	43·6	— 27·6	— 8·18	— 35·8	—18·9	—19·5
HgJ_2	25·8	— 13·6	— 8·36	— 21·96	—20·76	—28·9
TlF	83·6	— 61·0	—10·23	— 71·23	+ 6·9	∼ + 2·0
$TlCl$	61·7	— 43·8	—14·75	— 58·55	— 2·95	— 3·7
$TlBr$	55·76	— 40·94	—14·81	— 55·75	— 4·55	— 5·4
TlJ	46·18	— 31·94	—14·86	— 46·80	— 3·5	— 7·5
$AgCl$	46·9	— 32·9	—28·6	— 61·5	— 5·8	— 9·7
PbF_2	165·9	—117·4	—24·9	—142·3	—13·7	— 7·43
$PbCl_2$	106·5	— 73·8	—17·3	— 91·1	— 7·3	— 4·6
$PbBr_2$	94·85	— 55·2	—16·9	— 82·1	— 8·3	— 5·1
$NaCl$	78·5	— 56·1	—28·1	— 84·2	+ 0·1	∼ 1·2
$NaBr$	75·35	— 53·8	—25·4	— 79·2	+ 0·7	∼ 1·4
NaJ	62·1	— 43·3	—26·1	— 69·4	+ 2·6	∼ 1·2
NaF	109·6	— 79·0	—36·3	—115·3	— 8·6	∼ 0

den, wobei die Dampfdrucke und Verdampfungswärmen in der überwiegenden Mehrzahl den vorzüglichen Messungen von v. WARTENBERG und im übrigen dem Tabellenwerk von LANDOLT und BÖRNSTEIN entnommen sind. Die gleiche Vernachlässigung wurde in Spalte 4 gemacht, in der — abgesehen von den Sättigungskonzentrationen der festen Quecksilbersalze — die der geschmolzenen Salze angegeben wurden, und zwar immer der Logarithmus dieser Konzentrationen. Von einer versuchsweisen Berechnung der Sublimationswärmen und der Sublimationsdrucke, welche nicht ohne willkürliche Annahmen möglich ist, wurde abgesehen, zumal sich für die Berechnung der Ionenprodukte der durch diese Vernachlässigung entstehende Fehler zum Teil wieder heraushebt, weil er sowohl in die Berechnung der Dissoziationskonstanten in der Gasphase, wie in die der Sättigungskonzentrationen eingeht. In Spalte 3 ist die nach der NERNSTschen Näherungsformel berechnete Dissoziationskonstante wiedergegeben. Aus diesen Dissoziationskonstanten und den Sättigungskonzentrationen der Verbindungen berechnen sich die in Spalte 5 wiedergegebenen Dissoziationsprodukte, und aus diesen mit Hilfe der in Tabelle 1 zusammengestellten elektrolytischen Verteilungszahlen die in Spalte 6 unter „berechnet" angegebenen Ionenprodukte. Diesen „berechneten" Ionenprodukten sind in der gleichen Spalte die gefundenen gegenübergestellt.

Wir kommen nunmehr zur Besprechnung der einzelnen Ergebnisse. Wie schon ausgeführt, sind bei den Quecksilbersalzen die zur Berechnung verwandten Daten am genauesten bekannt, nur beim Quecksilberjodid dürfte das gemessene Ionenprodukt noch mit merklichen Unsicherheiten behaftet sein. Wie die Gegenüberstellung zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Ionenprodukten beim Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid eine ganz überraschende, während beim Quecksilberjodid eine grössere Abweichung vorhanden ist, welche aber wahrscheinlich auf Fehler der Versuchsdaten zurückzuführen ist.

Auch bei den anderen Salzen liegen die vorhandenen Abweichungen innerhalb der Fehlergrenzen, welche durch die Unsicherheit der zur Berechnung verwandten Daten bedingt sind.

Grössere Abweichungen liegen nur beim Bleifluorid und beim Natriumfluorid vor. Beides Salze mit sehr niedrigen Dampfdrucken. In beiden Fällen sind die berechneten Ionenprodukte zu niedrig, so dass man vielleicht annehmen kann, dass die gemessenen Dampfdrucke zu niedrig angesetzt sind. Eine Erwähnung bedarf noch das beim Thalliumfluorid gefundene Ergebnis. Thalliumfluorid ist angenähert so stark löslich wie Silberfluorid, so dass man den Logarithmus des Ionenprodukts etwa 2 ansetzen kann. Berechnet wurde 6·9. Hierzu ist zu erwähnen, dass den Berechnungen die Voraussetzung zugrunde liegt, dass die Lösungen so verdünnt sind, dass die Veränderungen, welche die elektrolytischen Verteilungszahlen mit zunehmender Konzentration erleiden, nicht in Betracht kommen, was bei derartig hohen Konzentrationen, wie sie beim Thalliumfluorid auftreten, natürlich nicht mehr der Fall ist.

Nach meiner Auffassung haben die Verteilungszahlen ihre Ursache in den zwischen Lösungsmittel und Gelöstem stattfindenden Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen werden nun durch zwei verschiedene Faktoren beeinflusst. Sie hängen erstens ab von den zwischen den Molekülen des Lösungsmittels selbst wirksamen Kräften, für welche der Binnendruck ein Mass darstellt. Wenn der Binnendruck im Lösungsmittel durch die Auflösung eines Stoffs vergrössert wird, ein Einfluss, der sich schon in sehr verdünnten Lösungen bemerkbar macht und unter dem Namen Elektrostriktion bekannt ist[1]), so müssen

[1]) Nach meiner Auffassung ist dieser Einfluss jedoch nicht als Folge der zwischen den Ionen wirkenden interionischen Kräfte, sondern als eine Folge der zwischen Lösungsmittel und Gelöstem auftretenden Wechselwirkungen zu deuten, auf die ich in einer der nächsten Arbeiten ausführlicher zurückkommen werde.

die zwischen Lösungsmittel und Gelöstem wirkenden Lösungskräfte und damit die Verteilungszahlen eine Vergrösserung erfahren (II, S. 210). Zweitens aber hängt die Grösse dieser Wechselwirkungen ab von der relativen Konzentration des Gelösten n zu der des Lösungsmittels N. Solange n sehr klein ist gegenüber N, solange also jedem Molekül des gelösten Stoffs eine grosse Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels zur Verfügung stehen, wird dieser Einfluss nicht merklich in die Erscheinung treten. Er wird sich aber bemerkbar machen, und zwar zunächst langsam, wenn n nicht mehr klein ist im Vergleich zu N, und dann verstärkt, wenn n und N gleicher Grössenordnung zu werden beginnen. Die Folge hiervon muss sein, dass die Lösungskräfte bei grösseren Konzentrationen sehr schnell abzunehmen beginnen, wenn die Konzentration des Gelösten noch weiter anwächst.

Bei sehr konzentrierten Lösungen wird sich dann schliesslich noch ein anderer Einfluss geltend machen, der seine Ursache darin hat, dass sich auch die Moleküle des gelösten Stoffs gegenseitig beeinflussen.

Ich habe in diesem Sinne schon in I, S. 14 ausgeführt, dass sich z. B. die elektrolytische Verteilungszahl des Fluors gegen wässerige Lösungen beim Übergang von der wässerigen Lösung zum reinen Fluorwasserstoff um mehr als 20 Zehnerpotenzen ändert. Wenn wir also beim Thalliumfluorid ein Ionenprodukt berechnen von einer Grössenordnung, wie es nicht mehr herstellbar ist, so besagt dies nichts gegen die Gültigkeit der gemachten Ansätze, sondern nur, dass wir hier die Veränderungen, welche die Verteilungszahlen mit der Konzentration erleiden, hätten mit in Rechnung setzen müssen.

Von den Silberhalogeniden stehen nur Dampfdruckmessungen am Silberchlorid zur Verfügung. Die vorhandenen Abweichungen zwischen dem berechneten und gemessenen Ionenprodukt liegen wie bei den anderen Salzen innerhalb der möglichen Fehlergrenzen. Aber von einem anderen Gesichtspunkt möchte ich an diese Berechnungen noch einige Bemerkungen knüpfen.

Wenn man nämlich aus den von v. Wartenberg gemessenen Dampfdrucken des Chlorsilbers den Dissoziationsdruck des Silbers über festem Chlorsilber bei Zimmertemperatur unter der Voraussetzung berechnet, dass Silber und Chlor in äquivalenten Mengen vorhanden sind, so ergibt sich ein Silberdampfdruck von $10^{-39.7}$ Atm., während sich der Sättigungsdruck des festen Silbers bei Zimmertemperatur zu $10^{-45.4}$ Atm. berechnet. Hiernach wäre also die Gasphase über festem Chlorsilber an Silber übersättigt. Die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers würde man also hiernach als eine auslösende Wirkung des Lichts deuten können. Eine solche Deutung würde weiter sehr gut erklären: 1. Die Steigerung der Licht-

empfindlichkeit durch Silberkeime. 2. Die Sensibilisierung der Chlorsilberplatten durch Farbstoffe. 3. Die Leichtigkeit, mit der sich bei Leitfähigkeitsmessungen an Silberhalogeniden feste Metallbrücken bilden und 4. die von TUBANDT[1]) gefundene Art der Verhinderung der Bildung dieser Metallbrücken, indem er ohne Metallelektroden, d. h. ohne ihre keimbildende Wirkung arbeitete.

Aus dieser Auffassung würde weiter folgen, dass die Dämpfe von Silberbromid und -jodid wegen der stärkeren Lichtempfindlichkeit beider Salze auch eine grössere Übersättigung an Silber aufweisen müssten. Nachdem die vorstehenden Berechnungen schon seit Ende vorigen Jahres niedergelegt waren, teilt mir Herr v. WARTENBERG, bei dem ich zu Beginn des Wintersemesters 1927 angefragt hatte, ob er nicht auch die Dampfdrucke der anderen Silberhalogenide messen wolle, brieflich mit, dass sich der Dampfdruck von Silberbromid nicht messen liess, weil es sich unter Abspaltung von Bromdampf zersetzt. Ebenso sei eine Messung des Dampfdrucks von Silberfluorid nicht möglich gewesen, weil es sich offensichtlich mit Platin umsetzt. Es dürfte sich also verlohnen, der oben gegebenen Deutung der Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide als einer eine Übersättigung auslösenden Wirkung des Lichts weiter nachzugehen.

Wir haben im vorstehenden nur wässerige Lösungen behandelt und wollen nun noch kurz betrachten, was sich über die Ionenprodukte in nichtwässerigen Lösungsmitteln aussagen lässt. Wir wollen zunächst flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel nehmen. Ich habe in I, S. 7 ff. schon die Messungen von Silberkonzentrationsketten in flüssigem Ammoniak mitgeteilt. Auf meine Veranlassung hat Herr v. FREYTAG LORINGHOVEN, von dem die dort mitgeteilten Messungen herrühren, auch noch Messungen von Wasserstoffkonzentrationsketten gegen Lösungen der Ammoniumhalogenide ausgeführt. Es wurden bei — 70° folgende Ketten mit den unten angegebenen Ergebnissen gemessen:

1. H_2 | 0·1 norm. NH_4NO_3 | 0·1 norm. NH_4J | H_2
   0·00 Volt.
2. H_2 | 0·1 norm. NH_4NO_3 | NH_4Br ges. | H_2
   0·102 Volt.
3. H_2 | 0·1 norm. NH_4NO_3 | NH_4Cl ges. | H_2
   0·218 Volt.
4. H_2 | 0·1 norm. NH_4NO_3 | NH_4F ges. | H_2
   0·502 Volt.

Auf der einen Seite der Ketten befand sich immer eine Wasserstoffelektrode gegen eine 0·1 norm. NH_4NO_3-Lösung in flüssigem Ammoniak. Auf der anderen Seite befanden sich die Wasserstoff-

[1]) C. TUBANDT, Z. anorgan. Chem. **115**, 105. 1920; C. TUBANDT u. S. EGGERT, Z. anorgan. Chem. **110**, 196. 1920.

elektroden bei dem ausserordentlich leicht löslichen Ammoniumjodid in einer 0·1 norm. Lösung, bei den anderen Ammoniumhalogeniden dagegen in gesättigten Lösungen dieser Salze.

Tabelle 3. Normalpotentiale und elektrolytische Verteilungszahlen der Halogene gegen (NH_3).

Vorgang	Normalpotentiale in Volt	Verteilungspotentiale in Volt	log P
$J_2 \rightarrow 2J^-$	+ 1·51	+ 1·65	56·9
$Br_2 \rightarrow 2Br^-$	+ 1·26	+ 1·32	45·5
$Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$	+ 1·06	+ 1·10	37·9
$F_2 \rightarrow 2F^-$	+ 0·77	+ 0·81	27·9

Das Ergebnis dieser Messungen stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den an Silberkonzentrationsketten gemessenen Werten überein. Im Sinne der in I, S. 4 gegebenen Zusammenhänge folgt hieraus die in Tabelle 3 wiedergegebene Reihenfolge der Normalpotentiale der Halogene gegen flüssiges Ammoniak bei — 70°. Aus diesen Werten sind in gleicher Weise wie bei Tabelle 1 dargelegt, die Verteilungspotentiale und die Verteilungszahlen der Halogene gegen flüssiges Ammoniak berechnet. Die Normalpotentiale der Halogene und damit natürlich auch ihre Verteilungspotentiale und Verteilungszahlen weichen also von den gegen Wasser gemessenen Werten völlig ab und haben sogar eine entgegengesetzte Reihenfolge. Fluor und Jod haben ihre Stellen vollkommen vertauscht, die (NO_3)-Gruppe hat dagegen gegen (H_2O) und (NH_3) ungefähr das gleiche Normalpotential, steht also gegen (H_2O) dem Fluor, gegen (NH_3) aber dem Jod benachbart. Die Hydroxylgruppe andererseits hat gegen (NH_3) wiederum, wie schon aus früheren und aus etwas später wiedergegebenen Messungen folgt, ein sehr viel kleineres Normalpotential als gegen (H_2O). Die elektrolytischen Verteilungszahlen der NO_3-Gruppe gegen (H_2O) und (NH_3) haben demgemäss ungefähr die gleichen Werte, während die der (OH)-Gruppe gegen (NH_3) sehr viel kleiner ist als gegen (H_2O).

Was die Normalpotentiale der Metalle und damit auch ihre Verteilungspotentiale gegen Ammoniak anbetrifft, so habe ich schon darauf hingewiesen (I, S. 9), dass bezüglich der Reihenfolge dieser Potentiale zwischen den Spannungsreihen gegen Wasser und Ammoniak bisher keine grösseren Abweichungen festgestellt sind, dass aber diese Potentiale im allgemeinen erheblich kleiner sind als gegen Wasser. Eine Ausnahme von dieser letzteren Regelmässigkeit bildet vielleicht

das Silber, dessen Normalpotential gegen Ammoniak wahrscheinlich sogar grösser als gegen Wasser ist.

Tabelle 4. Ionenprodukte der Silberhalogenide in Wasser und Ammoniak.

Salz	Ionenprodukt in (H_2O)	$\log \frac{P^{1/2}_{(NH_3)}}{P^{1/2}_{(H_2O)}}$	Ionenprodukt in (NH_3)
AgF	$> 10^{2}$	-32.6	$\sim 10^{-30}$
$AgCl$	$10^{-9.7}$	-5.2	$10^{-14.9}$
$AgBr$	$10^{-12.2}$	$+3.1$	$10^{-9.1}$
AgJ	10^{-16}	$+16.6$	$10^{+0.6}$.

Für die Ionenprodukte gesättigter Lösungen der Salze in (NH_3) und (H_2O) folgt hieraus, dass die Ionenprodukte der Halogenide des gleichen Elements in (NH_3) eine umgekehrte Reihenfolge ergeben als in (H_2O). In Tabelle 4 sind die entsprechenden Daten für die Silberhalogenide zusammengestellt. Spalte 2 und 4 enthalten die Ionenprodukte in (H_2O) und (NH_3) und Spalte 3 den Logarithmus des Verhältnisses der Verteilungszahlen gegen (NH_3) und (H_2O). Es sei bemerkt, dass die elektrolytischen Verteilungszahlen aus den Sättigungskonzentrationen berechnet sind. Es sei weiter betont, dass, wie die hier wiedergegebenen Werte an Konzentrationsketten der Ammoniumhalogenide zeigen, die Ammoniumsalze praktisch genau dieselben Werte ergeben wie die Silbersalze. Und es sei weiter hervorgehoben, dass es bisher nicht möglich war, von irgendeinem anderen Fluorid in NH_3 eine merklich grössere Ionenkonzentration nachzuweisen, z. B. von Natrium- oder Lithiumfluorid. Andererseits zeigen alle Jodide ein sehr grosses Ionenprodukt. Die Nitrate, z. B. Silbernitrat und Natriumnitrat, zeigen in Ammoniak und Wasser Ionenprodukte derselben Grössenordnung. Die Hydroxyde hingegen zeigen wiederum in Wasser ein sehr grosses Ionenprodukt, während in Ammoniak alle Hydroxyde praktisch unlöslich sind und Wasser nur ein sehr geringes Ionenprodukt zeigt, wie die sofort anzuführenden Messungen zeigen. Ich möchte bei Besprechnung dieser Ergebnisse noch ausdrücklich hervorheben, dass alle diese Ergebnisse nicht nur durch Messungen elektromotorischer Kräfte gewonnen sind, sondern dass sie ihre Bestätigung finden in Leitfähigkeitsmessungen und in Untersuchungen der Löslichkeiten auf analytischem Wege.

Im Zusammenhang hiermit möchte ich noch mitteilen, dass Herr v. Freytag-Loringhoven auch die elektromotorischen Kräfte der

beiden folgenden Konzentrationsketten ebenfalls bei — 70° gemessen hat:

$$H_2 \mid 0{\cdot}1 \text{ norm. } NH_4NO_3 \mid 0{\cdot}1 \text{ norm. } H_2O \mid H_2$$
0·244 Volt.

$$H_2 \mid 0{\cdot}1 \text{ norm. } NH_4NO_3O, \mid 0{\cdot}1 \text{ norm. } KNH_2 \mid H_2$$
0·746 Volt.

Aus der ersten Kette folgt, dass Wasser in flüssigem Ammoniak nur ausserordentlich schwach dissoziiert ist. Oder mit anderen Worten, dass die Hydroxylgruppe gegen Ammoniak nur eine geringe Lösungstension aufzuweisen hat, welche vielleicht nicht wesentlich grösser ist als die des Fluors. Hiermit steht im Einklang, dass, wie ebenfalls schon früher mitgeteilt wurde, auch die Alkalihydroxyde in flüssigem Ammoniak nicht bis zu einem analytisch nachweisbaren Ionenprodukt löslich sind. Aus der EMK der zweiten Kette berechnet sich das Ionenprodukt $c_{(H^+)} \cdot c_{(NH_2^-)}$ des Ammoniaks bei — 70° C zu $1{\cdot}35 \cdot 10^{-22}$. Einzelheiten dieser Messungen werden an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Was die Ionenprodukte im flüssigen Fluorwasserstoff anbetrifft, so habe ich gezeigt (I, S. 18), dass die elektrolytischen Lösungstensionen aller Metalle, sowie auch die der meisten ionenbildenden Molekülgruppen, wie OH, NO_3, SO_4, ClO_4 usw. gegen [HF] ausserordentlich gross, jedenfalls grösser als gegen [H_2O] sind. Infolgedessen müssen die Ionenprodukte aller dieser Verbindungen in [HF] sehr gross sein, wie es tatsächlich der Fall ist. Andererseits konnte ich zeigen, dass Chlor, Brom und Jod gegen [HF] nur eine äusserst geringe Lösungstension haben und ich konnte zugleich dartun, dass alle Chloride, Bromide und Jodide in [HF] nur ein äusserst kleines, bisher noch nicht messbares Ionenprodukt zeigen. Im speziellen Fall des Chlorwasserstoffs war es nicht möglich, beim Durchleiten von HCl durch flüssigen Fluorwasserstoff auch nur eine spurenweise Erhöhung der Leitfähigkeit nachzuweisen.

Was die Alkohole anbetrifft, so ist die Reihenfolge der Normalpotentiale der Elemente gegen die Alkohole, soweit bisher bekannt, dieselbe wie gegen Wasser, doch sind die Werte der Normalpotentiale erheblich kleiner, und zwar um so mehr, je höhere Alkohole in Frage kommen. Infolgedessen müssen die Ionenprodukte in den Alkoholen kleiner sein als gegen Wasser, wie es in allen nachprüfbaren Fällen auch zutrifft. Im speziellen Fall des Chlorwasserstoffs ist bekannt, dass sein Ionenprodukt bei gleicher Konzentration des HCl in der

Gasphase in der Reihenfolge Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol usw. abnimmt, und in Äther wiederum noch sehr viel geringer ist als in den Alkoholen. Hantzsch, der sich mit dieser Frage besonders eingehend befasst hat, erklärt dies dadurch, dass der Wasserstoff in der Salzsäure, ebenso wie er es für andere Säuren annimmt, nicht als ein metallähnliches Kation fungiert, also keine Wasserstoffionen bildet, sondern dass durch Addition von Molekülen des Lösungsmittels Kationen vom Typus der Hydroxoniumionen entstehen[1]).

Nach meiner Auffassung ist das geringere Ionenprodukt des Chlorwasserstoffs ebenso wie das geringere Ionenprodukt der Chloride der Metalle in diesen Lösungsmitteln durch geringere Werte der elektrolytischen Verteilungszahlen der Elemente gegen diese Lösungsmittel bedingt. Eine Übereinstimmung zwischen den Ansichten von Hantzsch und den meinigen besteht jedoch insofern, als auch ich, wie ich schon in meinen im Jahre 1905 veröffentlichten Arbeiten eingehend dargelegt habe[2]), verschieden grosse Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel als Ursache der verschiedenen Grösse der sich ergebenden Ionenprodukte annehme. Hinsichtlich der Art der Wechselwirkungen, welche zwischen Lösungsmittel und Gelöstem eintreten, sowie in der besonderen Annahme von Hantzsch, dass der Wasserstoff hinsichtlich dieser Wechselwirkungen eine Ausnahmestellung einnimmt, ist jedoch die Ansicht von Hantzsch verschieden von der meinigen. Während Hantzsch annimmt, dass der Wasserstoff in den Lösungsmitteln, in denen z. B. der Chlorwasserstoff dissoziiert ist, mit dem Lösungsmittel Kationen von dem Typus der Hydroxoniumionen bildet, handelt es sich bei den von mir angenommenen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem keineswegs um die Bildung definierter Verbindungen mit dem Lösungsmittel, etwa nach Art der Hydroxoniumverbindungen, sondern um Wechselwirkungen allgemeiner Art, welche, wie sich aus den von mir gemachten thermo-

---

[1]) Siehe z. B. Hantzsch, Über die Konstitution der homogenen Säuren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 1933. 1927). In dieser Arbeit erwähnt Hantzsch auch den von mir gemessenen Wert der spezifischen Leitfähigkeit des so weit als bisher möglich, vom Wasser befreiten [*HF*] und bemerkt, dass dieser etwa 20 mal so klein sei, als der bisher für reinen [*HF*] angenommene Wert von $2{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$. Hier ist offenbar ein Druckfehler unterlaufen, denn da wir als bisher niedrigsten Wert $0{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ gefunden haben, ist dieser Wert etwa 680 mal kleiner. Wir haben dabei ausdrücklich hinzugefügt, dass auch dieser Wert wahrscheinlich noch lange nicht dem wahren Wert der Leitfähigkeit des reinen [*HF*] entspricht, sondern ebenfalls noch durch Wasserspuren entstellt ist. [2]) Ann. Phys. **17**, 285, 332. 1905. 4. Folge.

dynamischen Ansätzen ohne weiteres ergibt, die selbständige Existenz der Wasserstoffionen ebensowenig wie die der anderen Kationen beeinflussen. Auf eine atomtheoretische Deutung dieser Wechselwirkungen komme ich in einer späteren Arbeit zurück, doch möchte ich schon hier darauf hinweisen, dass die thermodynamischen Beziehungen, welche ich in II, S. 239 ff. abgeleitet habe, zeigen, wo die Angriffspunkte der Lösungskräfte zu suchen sind.

Fassen wir die Ergebnisse der durchgeführten Berechnungen der Ionenprodukte zusammen, so lässt sich folgendes sagen:

Wenn auch die zur Berechnung verwandten Daten noch genauer nachgeprüft werden können, so bleiben doch die Ergebnisse in allen Fällen innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen. Das Ergebnis bestätigt daher die Richtigkeit der gemachten Ansätze: Die elektrolytischen Ionenprodukte sind berechenbar aus den Dissoziationsprodukten in der Gasphase und den elektrolytischen Verteilungszahlen. Hiermit aber ist, und das scheint mir das theoretisch wichtigste Ergebnis dieser Arbeit zu sein, der Energieinhalt der elektrolytischen Ionen gegenüber ihren neutralen Atomen in der Gasphase eindeutig festgelegt. Bezeichnen wir, wie ich das in II, S. 254 getan habe, den Wert des auf die Vergleichskonzentration umgerechneten chemischen Potentials eines Stoffs kurz als seine „Wirkung", so ist die „Wirkung" des elektrolytischen Ions in einem gegebenen Lösungsmittel um den der Verteilungsspannung entsprechenden Betrag kleiner als die „Wirkung" des neutralen Atoms. Die „Wirkung" der neutralen Atome aber ist ihrerseits wieder um den der Ionisierungsspannung entsprechenden Betrag kleiner als die „Wirkung" der Gasionen des betreffenden Elements. Um ein spezielles Beispiel zu nehmen, so ist die „Wirkung" der elektrolytischen Natriumionen in verdünnten wässerigen Lösungen um 60·2 Zehnerpotenzen (Verteilungspotential 3·49 Volt) kleiner als die „Wirkung" der neutralen Natriumatome in der Gasphase und die „Wirkung" dieser ist wiederum um etwa 90 Zehnerpotenzen (Ionisierungsspannung 5·13 Volt) kleiner als die der Natriumgasionen. Oder mit anderen Worten, die chemischen Affinitäten der elektrolytischen Natriumionen in verdünnten wässerigen Lösungen sind $10^{60 \cdot 2}$ mal kleiner, als die der Natriumgasatome und 10^{150} mal kleiner als die der Natriumgasionen. Für die anderen Elemente sowohl wie bezüglich anderer Lösungsmittel, lassen sich die entsprechenden Daten aus den Verteilungsspannungen der Elemente gegen die betreffenden Lösungsmittel und aus den Ionisierungsspannungen leicht berechnen.

Die noch fehlende Erklärung des Zustandekommens der elektrolytischen Dissoziation scheint mir somit darauf zu führen, dass man versuchen muss zu erklären, wie durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und den Gasatomen der zu lösenden Stoffe die „Wirkung" der neutralen Gasatome um die angegebenen, zum Teil ungeheueren Beträge verändert, und wie den sich im Bereich dieser Wechselwirkung mit den Flüssigkeitsmolekülen befindenden Gasatomen als Folge dieser Wechselwirkung zugleich ein Ladungscharakter erteilt wird. Wo wir die Angriffspunkte dieser Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den in den elektrolytischen Ionenzustand übergehenden Gasatomen zu suchen haben, habe ich schon in den in II, S. 239 entwickelten thermodynamischen Beziehungen dargelegt und werde in der übernächsten Arbeit auf die hier angeschnittene Frage näher zurückkommen.

Die Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen und die Berechnung der elektrolytischen Dissoziationskonstanten.

Zur Berechnung der Gesamtlöslichkeiten der Verbindungen, sowie zur Berechnung der elektrolytischen Dissoziationskonstanten, bedürfen wir noch der Kenntnis der Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen. Leider liegen die Verhältnisse zur Bestimmung dieser Verteilungszahlen nicht so günstig wie bei der Bestimmung der elektrolytischen Verteilungszahlen der Elemente, welche wir aus ihren Normalpotentialen und Dampfdrucken berechnen konnten. Wir sind hier vorläufig auf Bestimmungen von Fall zu Fall angewiesen. Man könnte nun annehmen, dass die auf die undissoziierten Verbindungen wirkenden Lösungskräfte zurückzuführen seien auf die Lösungskräfte, welche auf ihre Komponenten wirken. Oder mit anderen Worten, dass die Lösungskräfte, welche auf die Komponenten wirken, ebenfalls, wenn auch in abgeschwächter Form, für die Verteilung der undissoziierten Verbindungen massgebend sind. Die Verteilungszahl des HCl ist in diesem Sinne angenähert gleich der fünften Wurzel aus dem Produkt der Verteilungszahlen ihrer Komponenten, die des $HgCl_2$ gleich der dritten Wurzel des entsprechenden Produkts. Beim HgJ_2 aber ist die Verteilungszahl grösser, als das Produkt der Verteilungszahlen ihrer Komponenten. Es müssen also ausserdem noch andere Faktoren eine Rolle spielen. Man kann natürlich an die Dipol- und Trägheitsmomente der Verbindungen sowie an ihre Raumerfüllung denken. Ausserdem besteht die Möglichkeit, dass auf die undissoziierten Verbindungen

auch noch spezifische Lösungskräfte wirken, welche nicht allgemein, sondern nur von Fall zu Fall berechnet werden können. Wir sind also zunächst völlig auf die direkten Bestimmungen dieser Verteilungszahlen angewiesen, und solche sind bisher nur in wenigen Fällen durchgeführt worden. Einige Fälle, in denen sich die Verteilungszahlen aus vorhandenen Versuchsdaten errechnen lassen, habe ich in II, S. 258 zusammengestellt. Für $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 lassen sich die Verteilungszahlen aus den Sublimationsdrucken der Verbindungen und den von Luther[1]) und von Morse[2]) bestimmten Konzentrationen der undissoziierten Bestandteile in der Lösung bestimmen. Die beim HgJ_2 angegebene Zahl ist hierbei, wie auch die elektrolytischen Dissoziationsverhältnisse dieses Salzes, mit grösseren Unsicherheiten behaftet, da hier die zur Berechnung dienenden Bestimmungen nicht hinreichend genau durchgeführt sind.

Tabelle 5.

1	2	3	4	5	
Verbindung	$\log c_{(BS)}$	$\log c'_{(BS)}$	$\log L_{(BS)}$	$\log k'$	
				berechnet	gefunden
$HgCl_2$	− 8·18	<− 0·58	7·60	−13·24	− 14·0
$HgBr_2$	− 8·18	<− 1·77	6·41	−17·1	− 17·7
HgJ_2	− 8·36	<− 3·89	4·47	−16·9	− 25
TlF	− 10·23	<+ 1·0	< 11·2	> 5·9	
$TlCl$	− 14·75	<− 1·78	< 13·0	>− 1·2	
$TlBr$	− 14·81	<− 2·70	< 12·1	>− 1·0	
TlJ	− 14·86	<− 3·59	< 11·3	>+ 0·1	
$AgCl$	− 28·6	<− 4·85	< 23·7	>− 1·1	
PbF_2	− 24·9	<− 2·55	< 22·4	>− 11·2	
$PbCl_2$	− 17·3	<− 1·45	< 15·8	>− 5·8	
$PbBr_2$	− 16·9	<− 1·64	< 15·3	>− 6·9	
$NaCl$	− 28·1	< 0·65	< 28·7	>− 0·5	
$NaBr$	− 25·4	< 0·66	< 26·1	> 0·0	
NaJ	− 26·1	< 0·63	< 26·7	>+ 2·0	
NaF	− 36·3	< 0·0	< 36·3	>− 8·6	

Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Spalte 2 enthält den Logarithmus der Sättigungskonzentrationen in

[1]) R. Luther, Z. physikal. Chem. 47, 107. 1904. [2]) Morse, Z. physikal. Chem. 41, 733. 1902.

der Gasphase und Spalte 3 den Logarithmus der Sättigungskonzentrationen der undissoziierten Verbindungen in der Lösung, Spalte 4 den Logarithmus der aus diesen beiden Grössen berechneten Verteilungszahl der undissoziierten Verbindung, und Spalte 5 den gemäss Gleichung (7) berechneten Logarithmus der elektrolytischen Dissoziationskonstanten. Diesen Werten sind bei den Quecksilbersalzen die von LUTHER und von MORSE auf anderem Wege gefundenen Dissoziationskonstanten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist beim Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid eine vorzügliche. Die Abweichungen beim Quecksilberjodid sind eine Folge der erwähnten Unsicherheiten der zur Berechnung verwandten Daten. In gleicher Weise habe ich schon in II, S. 257 und 260 die elektrolytischen Dissoziationskonstanten der Halogenwasserstoffsäuren in Wasser und in Alkohol berechnet, und gezeigt, dass die Übereinstimmung mit den sonst gefundenen Werten eine um so bessere ist, je genauer die zur Berechnung nötigen Daten bekannt sind.

Bezüglich der anderen in Tabelle 5 zusammengestellten Verbindungen fehlen nun diese Daten, weil es bei den starken Elektrolyten noch nicht möglich ist, die Konzentrationen der undissoziierten Verbindung eindeutig zu bestimmen. Um aber wenigstens zu einer Abschätzung der unteren Grenze der nach Gleichung (7) zu erwartenden Dissoziationskonstanten kommen zu können, habe ich die Konzentration der undissoziierten Verbindung gleich der Gesamtlöslichkeit gesetzt. Ich habe es vermieden, Werte für die Dissoziationsgrade in gesättigten Lösungen einzusetzen, weil die Ansichten hierüber noch ausserordentlich schwanken. Je nach dem Wert, den man hierfür einzusetzen geneigt ist, müssen die Werte der Verteilungszahlen verkleinert und die der elektrolytischen Dissoziationskonstanten entsprechend vergrössert werden.

Sollte es gelingen, für die Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen Gesetzmässigkeiten zu finden, oder sie aus anderen Grössen berechnen zu können, so würde man die elektrolytischen Dissoziationen in der Flüssigkeitsphase aus den Dissoziationen in der Gasphase genauer berechnen können. Es besteht aber wohl kein Zweifel, dass zwischen diesen beiden Dissoziationen die durch die Gleichung (7) wiedergegebenen einfachen Beziehungen bestehen, und dass sowohl sehr grosse wie sehr kleine elektrolytische Dissoziationskonstanten auftreten müssen, wofür die Salzsäure einerseits und die Quecksilberhalogenide andererseits Beispiele sind.

Lösungs- und Ionisierungsvermögen.

Die vorstehenden Ausführungen lassen schon erkennen, dass es sehr schwierig ist, eine eindeutige Definition des Lösungs- und Ionisierungsvermögens der Lösungsmittel zu geben, und sie erklären auch, weshalb bisher keine solche Definition gegeben ist[1]). Es handelt sich bei diesen Eigenschaften der Lösungsmittel nämlich nicht um Eigenschaften, welche, wie wohl vielfach angenommen wurde, dem Lösungsmittel als solchem zukommen und die, wenn auch nicht völlig, so doch im wesentlichen unabhängig sind von den Eigenschaften der zu lösenden Verbindungen, sondern es handelt sich bei dem Lösungsvermögen sowohl, wie bei dem Ionisierungsvermögen der Lösungsmittel, stets um spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den zu lösenden Stoffen, welche abhängig sind:

1. Von Eigenschaften, welche dem Lösungsmittel selbst zukommen und von welchen die polaren Gegensätze seiner Komponenten, das Dipolmoment der Flüssigkeitsmoleküle und die sogenannten Binnenkräfte wohl die ausschlaggebenden sind. (In einer späteren Arbeit werde ich hierauf näher zurückkommen.)

2. Von Eigenschaften, welche dem zu lösenden Stoff zukommen: Dampfdruck, Dissoziationskonstante und Dissoziationsdruck.

3. Von den spezifischen, d. h. sowohl von Eigenschaften des Lösungsmittels, wie von denen des Gelösten abhängigen, die Lösungskräfte bedingenden Wechselwirkungen, welche im Bereich verdünnter Lösungen durch die Verteilungszahlen $L_{(BS)}$, sowie $P_{(B)}$ und $P_{(S)}$ definiert sind.

Die Gesamtlöslichkeit wird zunehmen, je grösser die Sättigungs- und Dissoziationskonzentrationen in der Gasphase, und je grösser die Verteilungszahlen $L_{(BS)}$, $P_{(B)}$ und $P_{(S)}$ sind. Sind $P_{(B)}$ und $P_{(S)}$ sehr klein, so kommt praktisch nur ein Lösungs- und kein Ionisierungsvermögen in Frage. Die Löslichkeit kann auch in diesem Fall eine grosse sein, wenn nur der Sättigungsdruck der Verbindung $c_{(BS)}$ und die Verteilungszahl $L_{(BS)}$ hinreichend gross sind.

Soweit sich bisher übersehen lässt, dürften die auf die undissoziierten Verbindungen wirkenden Lösungskräfte kaum Grössenordnungen von 10 Zehnerpotenzen überschreiten, und auf keinen Fall dürften sie die bei $P_{(B)}$ und $P_{(S)}$ auftretenden Grössenordnungen er-

[1]) Vgl. z. B. P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen. Handbuch der angewandten physikalischen Chemie. Bd. XIII. Joh. Ambr. Barth, Leipzig.

reichen. Wenn also eine sich ohne Dissoziation lösende Verbindung eine grosse Löslichkeit zeigt, so können wir ziemlich sicher sein, dass diese Verbindung in der Gasphase einen verhältnismässig hohen Sättigungsdruck besitzt. Jedenfalls habe ich bisher stets gefunden, dass auftretende grosse Löslichkeiten ohne Dissoziation mit grossen Sättigungsdrucken der Verbindungen Hand in Hand gehen.

Wenn andererseits $P_{(B)}$ und $P_{(S)}$, die ja stets als Produkt auftreten, $L_{(BS)}$ weit überwiegen, so kann, wenn nicht das Dissoziationsprodukt in der Gasphase allzu klein ist, die Löslichkeit der Komponenten, d. h. das Ionenprodukt, die Konzentration der undissoziierten Verbindungen völlig überwiegen, so dass praktisch nur eine Ionenlöslichkeit vorhanden ist. In diesem Fall hat das Lösungsmittel ein grosses Ionisierungsvermögen. Zwischen diesen beiden Extremen sind natürlich alle Zwischenstufen möglich. Einige Beispiele mögen diese Verhältnisse erläutern.

Wasser ist in Alkohol unbegrenzt löslich, aber praktisch nicht dissoziiert. Der Alkohol hat also gegenüber Wasser ein grosses Lösungs-, aber praktisch kein Ionisierungsvermögen. Die grosse Löslichkeit des Wassers in Alkohol ist nun nicht etwa die Folge einer ungewöhnlich grossen, vom Alkohol auf das Wasser ausgeübten Lösungskraft, sondern eine Folge der im Vergleich mit anderen Verbindungen ungewöhnlich grossen Sättigungskonzentration des Wassers, welche ja bei Zimmertemperatur in der Grössenordnung 10^{-2} Atm. liegt. Die Verteilungszahl des Wassers gegenüber Alkohol selbst dürfte sich etwa in der Grössenordnung von 10^5 bewegen. (Genaue Berechnungen sind geplant.)

Bei Wasser gegenüber flüssigem $[NH_3]$, ebenso wie auch gegenüber flüssigem $[HCN]$ liegen die Verhältnisse ähnlich. Auch hier eine sehr grosse Löslichkeit, aber nur eine äusserst geringe Dissoziation. Sowohl gegen Alkohol wie gegen $[NH_3]$ und $[HCN]$ kommen also, wenn wir Wasser in ihnen lösen, die elektrolytischen Verteilungszahlen der Komponenten des Wassers, d. h. des Wasserstoffs und der Hydroxylgruppe gegen diese Lösungsmittel gegenüber den betreffenden Verteilungszahlen des undissoziierten Wassers nicht in Betracht.

Bringen wir andererseits Wasser mit flüssigem $[HF]$ in Berührung, so haben wir hier wahrscheinlich auch eine beträchtliche Verteilung der undissoziierten Wassermoleküle, aber daneben eine ungeheuer viel grössere seiner Zerfallsteile, der Wasserstoffatome und der Hydroxylgruppe. Wasser ist in $[HF]$ praktisch völlig in Wasserstoff- und

Hydroxylionen zerfallen. Der flüssige Fluorwasserstoff hat also gegenüber dem H_2O nicht nur ein grosses Lösungs-, sondern auch ein sehr grosses Ionisierungsvermögen, was eine Folge davon ist, dass das Produkt der elektrolytischen Verteilungszahlen des Wasserstoffs und der Hydroxylgruppe gegenüber flüssigem Fluorwasserstoff sehr grosse Werte hat, während das gleiche Produkt gegenüber den vorhin aufgeführten Lösungsmitteln Alkohol, Ammoniak und Blausäure, wie ich durch Messungen nachgewiesen habe, nur sehr geringe Werte besitzen kann.

Nun liegen die Verhältnisse nicht etwa so, dass Alkohol überhaupt kein Ionisierungsvermögen besässe, während $[HF]$ alle Verbindungen ionisierte, sondern im Falle der Salzsäure z. B. als gelösten Stoffs, liegen die Verhältnisse genau umgekehrt. HCl ist in Alkohol als Lösungsmittel stark dissoziiert, in $[HF]$ als Lösungsmittel dagegen praktisch undissoziiert. Lösungs- und Ionisierungsvermögen in der üblichen Weise definiert, gehen also durchaus nicht Hand in Hand.

Wir wollen die Verhältnisse noch an einem anderen Beispiel durchsprechen, nämlich an den Lösungs- und Ionisierungsverhältnissen der Fluorverbindungen, und zwar zunächst nur in wässerigen Lösungen, in denen diese Verbindungen ja in vieler Hinsicht besondere Verhältnisse zeigen: Der Fluorwasserstoff ist in verdünnten Lösungen schwach dissoziiert im Gegensatz zu den anderen Halogenwasserstoffsäuren. Die Fluorverbindungen des Bleies und der Erdalkalimetalle sind schwer löslich, während besonders bei den Erdalkalimetallen ihre anderen Halogenverbindungen leichter oder sogar sehr leicht löslich sind. Die Fluorverbindungen des Silbers und des Thalliums sind wiederum sehr leicht löslich, während die anderen Halogenverbindungen dieser beiden Elemente schwer löslich sind.

Was zunächst die elektrolytische Dissoziation des Fluorwasserstoffs in verdünnten wässerigen Lösungen anbetrifft, so bin ich hierauf schon in II, S. 257 eingegangen. Wir haben in Anwendung zu bringen die Gleichung:

$$k' = k \frac{P_{(H)} \cdot P_{(F)}}{L_{(HF)}}.$$

Die Dissoziationskonstante des Fluorwasserstoffs in der Gasphase ist ausserordentlich klein, nämlich $\log k = -95{\cdot}5$, und der geringe Wert dieser Dissoziationskonstanten bedingt es, dass trotz der grossen elektrolytischen Verteilungszahl des Fluors gegen verdünnte wässerige

Lösungen die elektrolytische Dissoziationskonstante in der Flüssigkeitsphase einen geringeren Wert erhält.

Bei den anderen Halogenwasserstoffsäuren ergeben sich aus ganz analogen Gründen, wie an der angegebenen Stelle ausgeführt, ihre sehr viel grösseren elektrolytischen Dissoziationskonstanten.

Der an dieser Stelle durchgeführten Berechnung der elektrolytischen Dissoziationskonstanten des *HF* sind noch etwas andere Werte zugrunde zu legen, weil dort das Normalpotential des Fluors = 2·5 Volt gesetzt ist, während es nach inzwischen von uns durchgeführten Messungen etwa 2·7 Volt beträgt. Ich unterlasse hier aber eine Neudurchrechnung, weil in die Formel noch die Verteilungszahl des undissoziierten Fluorwasserstoffs eingeht und wir gerade dabei sind, diese Verteilungszahl exakt zu bestimmen.

Von den drei in den Tabellen 2 und 5 angegebenen Verbindungen des Bleies hat Bleifluorid in der Gasphase die weitaus kleinste Dissoziationskonstante, ebenso den kleinsten Dampfdruck, und auch bei weitem das kleinste Dissoziationsprodukt. Die Folge davon ist, dass auch das Ionenprodukt des Bleifluorids kleiner ist als das des Bleichlorids und des Bleibromids. Ebenso ist wahrscheinlich, dass die elektrolytische Dissoziationskonstante des Bleifluorids nur einen relativ kleinen Wert hat, obwohl wahrscheinlich der in Tabelle 5 angegebene Wert aus den schon gelegentlich der Besprechung dieser Rubrik angegebenen Gründen erheblich zu klein ist. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Erdalkalihalogeniden, bei denen ich die Berechnungen leider bisher noch nicht durchgeführt habe.

Bei den Thalliumverbindungen hingegen ist in der Gasphase der Unterschied der Dissoziationskonstanten zwischen dem Thalliumfluorid und seinen anderen Halogeniden bei weitem nicht so gross wie bei den entsprechenden Bleiverbindungen, d. h. die Verwandtschaft des Thalliums zum Fluor ist nicht übermässig viel grösser, als seine Verwandtschaft zu den anderen Halogenen. Hierzu kommt noch, dass der Dampfdruck des Thalliumfluorids im Vergleich zu den anderen Thalliumhalogeniden nicht nur nicht kleiner, sondern sogar erheblich grösser ist. Infolgedessen sind auch die Dissoziationsprodukte des Thalliumfluorids und der anderen Thalliumhalogenide nur relativ wenig voneinander verschieden, so dass infolge der weit grösseren elektrolytischen Verteilungskonstante des Fluors das Ionenprodukt des Thalliumfluorids bei weitem den grössten Wert hat. Ebenso folgt in diesem Sinne auch, dass die elektrolytische Dissoziationskonstante

des Thalliumfluorids einen recht beträchtlichen Wert hat, wahrscheinlich einen noch grösseren als in der Tabelle angegeben.

Für die Silberhalogenide dürften die Verhältnisse ganz ähnlich liegen, wenn auch hier leider die zur Berechnung nötigen Daten fehlen.

Dass sich die experimentell gefundenen Lösungs- und Ionisierungsverhältnisse der Silberhalogenide in flüssigem Ammoniak, wo sie die umgekehrte Reihenfolge zeigen wie in Wasser, mit Hilfe der dargelegten Gesichtspunkte ebenfalls befriedigend darlegen lassen, habe ich schon vorher ausgeführt. Ebenso liegt es bei allen von mir bisher näher nachgeprüften Lösungs- und Ionisierungsverhältnissen in anderen Lösungsmitteln.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass eine Definition des Lösungs- und Ionisierungsvermögens eines Lösungsmittels nur möglich ist mit Hilfe der aufgestellten Gleichungen (5), (6) und (7), in welche für jeden einzelnen Fall die betreffenden Sättigungs- und Dissoziationskonzentrationen der Gasphase und die entsprechenden Verteilungszahlen gegen das gegebene Lösungsmittel einzusetzen sind.

Zusammenfassung.

Da jeder Stoff einen Dampfdruck hat, können wir die Löslichkeiten auf die Verteilungen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase zurückführen, wobei die Verteilungszahlen ein Mass für die zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff auftretenden Lösungskräfte sind. Eine Unabhängigkeit der Lösungskräfte von der Konzentration ist nur im Gebiet der kleinen Konzentrationen möglich.

Eine vollständige Theorie der Löslichkeiten setzt also sowohl eine Theorie der Sättigungskonzentrationen der Stoffe in der Gasphase, wie eine solche der Lösungskräfte voraus. Wir wollen annehmen, dass uns alle sich auf die Gasphase beziehenden Daten gegeben sind, und uns nur mit den Lösungskräften beschäftigen.

Wenn es sich um binäre Verbindungen handelt, haben wir die drei Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindung und ihrer beiden Komponenten zu berücksichtigen. Tritt in der Flüssigkeitsphase eine elektrolytische Dissoziation ein, so sind die Verteilungszahlen der neutralen Zerfallsteile der Gasphase gegen ihre Ionen gegeben durch die von mir definierten elektrolytischen Verteilungszahlen. Diese elektrolytischen Verteilungszahlen geben an, wieviel grösser die Konzentration der Ionen in dem betreffenden Lösungsmittel sein muss, als die Kon-

zentration der zugehörigen neutralen Atome in der Gasphase, damit zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase Verteilungsgleichgewicht und zugleich das Potential 0 herrscht. In diese Verteilungszahlen geht noch ein Faktor ein, der von der Wahl des Bezugsnullpunkts abhängt. Da aber niemals eine elektrolytische Verteilungszahl allein auftritt, sondern es sich stets um das Produkt zweier Verteilungszahlen handelt, so fällt dieser konstante Faktor wieder heraus.

Das Ionenprodukt einer gegebenen Verbindung in einem gegebenen Lösungsmittel ist hiernach gegeben als das Produkt seines Dissoziationsprodukts in der Gasphase mit dem Produkt der elektrolytischen Verteilungszahlen seiner Komponenten gegen dieses Lösungsmittel:

$$c'_{(B+)} \cdot c'_{(S-)} = c_{(B)} \cdot c_{(S)} \cdot P_{(B)} \cdot P_{(S)}.$$

Die elektrolytischen Verteilungszahlen werden für eine Anzahl von Elementen zunächst für wässerige Lösungen, dann auch für Ammoniak berechnet, und für andere Lösungsmittel, z. B. die Alkohole, $[HCN]$ und $[HF]$ ihrer Grösse nach geschätzt. Es wird weiter gezeigt, dass die Reihenfolge der Verteilungszahlen der Elemente keineswegs der ihrer Normalpotentiale entspricht, sondern dass hiervon erhebliche Abweichungen bestehen, welche auch in dem Verhalten der Verbindungen der betreffenden Elemente zum Ausdruck kommen.

Es wird ferner gezeigt, dass ebenso wie die Reihenfolgen der Normalpotentiale auch die der Verteilungszahlen für verschiedene Lösungsmittel stark voneinander abweichen, zum Teil sogar entgegengesetzt verlaufen.

Es werden dann für eine ganze Anzahl von Verbindungen, deren Dampfdrucke gemessen sind, und für welche sich nach dem Nernstschen Wärmetheorem die Dissoziationskonstante der Gasphase berechnen lässt, die Ionenprodukte zunächst in wässerigen Lösungen und dann in anderen Lösungsmitteln berechnet oder geschätzt. Die Übereinstimmung liegt in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen, so dass als sicher anzusehen ist, dass man Ionenprodukte vorausberechnen kann, sofern die nötigen Daten bekannt sind. Aus bekannten Ionenprodukten in einem Lösungsmittel kann man die in jedem beliebigen anderen und ebenso auch die Dissoziationsprodukte in der Gasphase berechnen. Hiermit sind in einem wesentlichen Punkt die Beziehungen zwischen den Dissoziationen in der Gas- und Flüssigkeitsphase eindeutig festgelegt. Die Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen lassen sich bisher nur von Fall zu Fall

ermitteln. Wo diese Verteilungszahlen gemessen sind, stimmen die berechneten Dissoziationskonstanten mit den gemessenen ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Allgemeine Regelmässigkeiten über die Grösse der Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen lassen sich bisher noch nicht angeben, doch scheint es, dass die Grössenordnung der Verteilungszahlen der undissoziierten Verbindungen in allen Fällen weit hinter den Grössenordnungen zurückbleiben, welche bei den elektrolytischen Verteilungszahlen auftreten.

In der vorhandenen Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Ionenprodukten sehe ich einen Beweis dafür, dass durch die von mir definierten Verteilungszahlen der Energieinhalt der elektrolytischen Ionen gegenüber ihren neutralen Atomen in der Gasphase in eindeutiger Weise festgelegt ist.

Es scheint mir notwendig, dass eine Theorie des Mechanismus der elektrolytischen Dissoziation hieran anknüpfen und zu erklären versuchen muss, wie durch die Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel der Energieinhalt der in den Bereich der Wechselwirkungen mit den Flüssigkeitsmolekülen gelangenden Atome in der angegebenen Weise erniedrigt und zugleich der Ionencharakter erzielt wird.

Was das Lösungs- und Ionisierungsvermögen eines Lösungsmittels anbetrifft, so lässt sich abschliessend sagen, dass eine allgemeine Definition hierfür nicht gegeben werden kann, sondern dass eine solche nur von Fall zu Fall oder eventuell für eine Gruppe sich hinreichend ähnlich verhaltender Verbindungen möglich ist mit Hilfe der aufgestellten Gleichungen (5), (6) und (7), in welche für jeden einzelnen Fall die betreffenden Sättigungs- und Dissoziationskonzentrationen der Gasphase und die entsprechenden Verteilungszahlen gegen das gegebene Lösungsmittel einzusetzen sind.

Greifswald, Chem. Institut. Abteilung f. physikal. Chem.

Über die Bildung und den Zerfall des Natriumsalicylats.

Von

Ivor A. Davies.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 28.)

1. Geschichtliches.

In der vorliegenden Arbeit soll experimentelles Material für die Erscheinung, die von E. Baur als „das einseitige Gleichgewicht" bezeichnet wird, beigebracht werden. Eine Reaktion mit einseitigem Gleichgewicht ist definiert als eine Reaktion, die sich ihrem Gleichgewichtswert von der einen Seite her mit endlicher Geschwindigkeit nähert, während sie von der anderen Seite her überhaupt nicht oder mit zu kleiner Geschwindigkeit fortschreitet. Diese Eigenschaft ist bei manchen Umsetzungen organischer Verbindungen[1]) und gerade bei der thermischen Zersetzung des Natriumsalicylats gefunden worden. In einer Arbeit von Baur und Orthner[2]) finden sich einige Versuche über die thermische Zersetzung des Natriumsalicylats, welche für die Einseitigkeit der Gleichgewichtseinstellung sprechen. Es ist dies übrigens die einzige Literaturstelle, welche Bildung und Zerfall des Natriumsalicylats messend verfolgt, was recht erstaunlich ist, wenn man die Wichtigkeit der Salicylsäurefabrikation bedenkt und dabei in Betracht zieht, dass bis jetzt noch keine befriedigende Erklärung für den Mechanismus der Natriumsalicylatsynthese gefunden worden ist.

Die erste technisch verwendbare Natriumsalicylatsynthese war die von Kolbe[3]). Er ging von Natriumphenolat aus, über das er in einer eisernen Retorte bei 110° C einen Kohlensäurestrom leitete. Während der Reaktion wurde die Temperatur allmählich auf 220° bis 250° C gesteigert, und bis zum Ende des Prozesses auf dieser Höhe gehalten.

---

1) S. Ott, Z. physikal. Chem. **109**, 1. 1924. K. Wunderly, Z. physikal. Chem. **112**, 175. 1924. 2) Baur und Orthner, Über die Dynamik der Kohlensäureabspaltung aus organischen Verbindungen, Z. physikal. Chem. **91**, 96 bis 101. 1916. 3) Kolbe, Liebigs Ann. **113**, 125. 1860. **115**, 201. 1860.

Er beobachtete, dass dabei viel Phenol überdestillierte, und zwar gerade die Hälfte der Phenolmenge vom Natriumphenolat. Die Operation war also in dem Moment beendet, wo kein Phenol mehr überdestillierte. Das Reaktionsprodukt war nicht das Natriumsalz der Salicylsäure, sondern deren Dinatriumsalz. KOLBE gelangte unter Zugrundelegung der Mengenverhältnisse der Ausgangs- und Endprodukte zu folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4(ONa)COONa + C_6H_5OH.$$

Er nahm als Zwischenverbindung die Bildung von Ortho-Dinatriumphenolat an, welche Hypothese später als unwahrscheinlich verworfen wurde.

Im Jahre 1878 bemerkte BAUMANN[1]) beim Studium der Phenolsulfosäuren, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenolnatrium in der ersten Reaktionsstufe das Phenylnatriumsulfat $C_6H_5—O—SO_2—O—Na$ entsteht, das beim Erwärmen sich in die Parasulfosäure des Phenolnatriums umlagert. Er zog daraus den Schluss, dass die Bildung der Salicylsäure analog verlaufe und dass sich bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumphenolat intermediär ein Phenylnatriumcarbonat bilde, welches sich beim höheren Erhitzen in das Natriumsalicylat umlagere.

Im Jahre 1885 gelang es dann R. SCHMITT[2]), den Hauptnachteil der KOLBEschen Synthese, der darin bestand, dass nur die Hälfte des zur Anwendung gelangenden Phenols in Reaktion trat, zu umgehen, indem er bei niedrigerer Temperatur und höheren Drucken arbeitete. Nach dieser Methode wurde sorgfältig hergestelltes und staubtrockenes Natriumphenolat in einen Autoklaven gebracht und solange Kohlensäure hineingepresst, bis der Druck mehrere Atmosphären betrug. Er fand nun, dass beim langsamen Anheizen die Absorption der Kohlensäure schon unter 100° C begann, und dass sie bei 120° C sehr schnell verlief. Beim Öffnen des Autoklaven erhielt er einen Stoff, der mit der von BAUMANN vorausgesagten Verbindung identisch schien. SCHMITT fand, dass die Verbindung äusserst hygroskopisch war und beim Behandeln mit Wasser stark Kohlensäure entwickelte. Erhitzte man die Verbindung im offenen Gefäss über 100° C, so verlor sie rasch Kohlensäure unter Rückbildung des Natriumphenolats. SCHMITT versuchte nun, den Körper in das Natriumsalicylat überzuführen und

[1]) BAUMANN, Berl. Ber. **11**, 1910. 1878. [2]) R. SCHMITT, J. pr. Chem. (2) **31**, 397. 1885.

fand, dass er beim Erhitzen auf 130° bis 140° C im geschlossenen Gefäss sich quantitativ in einen in Wasser leicht löslichen Körper, der beim Ansäuern Salicylsäure lieferte, umlagerte. Er schloss also, dass das primäre Produkt das von BAUMANN vorausgesagte Phenylnatriumcarbonat sei, dass es schon unter 100° C gebildet werde, dass sein Dissoziationsdruck grösser als 1 Atm. sei, und dass es bei 120° C oder darüber nicht mehr stabil sei, da es bei dieser Temperatur unter Druckabfall in das Natriumsalicylat übergehe, und dass also die Salicylatbildung über die intermediäre Bildung des Natriumphenylcarbonats stattfinde.

Während vieler Jahre nahm man diese Erklärung für richtig an, bis 1904 C. A. LOBRY DE BRUYN und S. TIJMSTRA[1]) verschiedene Einwände gegen SCHMITTS Schlüsse erhoben. Sie betonten hauptsächlich, dass der Dissoziationsdruck von SCHMITTS Phenylnatriumcarbonat schon bei 85° C 1 Atm. betrug, und dass er bei 100° C grösser als 1 Atm. war, und dass daher das Phenylnatriumcarbonat bei den Temperaturen des KOLBEschen Prozesses, d. h. bei ungefähr 180° C, nicht mehr bestehen konnte.

Die Autoren deuteten nun die Reaktion auf andere Weise, indem sie annahmen, dass beim KOLBEschen Prozess die Kohlensäure direkt in den Kern eintrete, unter Bildung der Phenolnatrium-*o*-Carbonsäure:

$$CO_2 + C_6H_5-ONa = C_6H_4\begin{cases}-ONa\\-COOH\end{cases}$$

welche sich dann mit überschüssigem Natriumphenolat zum Dinatriumsalicylat und Phenol umsetzt. TIJMSTRA bestreitet weiter beim SCHMITTschen Prozess die direkte Bildung von Natriumsalicylat aus Phenylnatriumcarbonat und behauptet, dass auch dann noch ein weiteres Zwischenprodukt entstehe, eben die Phenolnatriumorthocarbonsäure, welche erst beim Lösen und Ansäuern die weitere Umwandlung in Salicylsäure erleidet.

F. M. VAN CHARANTE[2]) meint, dass Natriumphenolat an das Estercarbonat sich anlagere, welches Anlagerungsprodukt sich dann in eine stabilere Form umlagere, um schliesslich in Phenol und Dinatriumsalicylat zu zerfallen, nämlich so:

---

[1]) C. A. LOBRY DE BRUYN und S. TIJMSTRA, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **23**, 385. 1904. Auch TIJMSTRA, Berl. Ber. **38**, 1375. **39**, 14. [2]) F. M. VAN CHARANTE, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **27**, 59. 1908.

$$C_6H_5-O-CO(-O-Na) + NaO-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-O-C(-O-Na)(-O-Na)-O-C_6H_5$$

Phenylnatrium-carbonat — Phenol-natrium — Anlagerungs-produkt I

$$C_6H_5-OH + C_6H_4(-ONa)(-COONa) \leftarrow \text{Anlagerungsprodukt II}$$

Phenol — Dinatrium-salicylat — Anlagerungs-produkt II

K. Brunner[1]) meint, dass beim Kolbeschen Prozess, nämlich bei genügend erhöhter Temperatur, die Kohlensäure direkt in den Kern wandere, analog der Wanklynschen Propionsäuresynthese:

$$C_2H_5ONa + CO_2 \rightarrow C_2H_5O - CO - ONa \rightarrow C_2H_5COONa.$$

Da die Phenole zur Tautomerie befähigt seien, wobei ein Sauerstoffatom in chinoide Bindung tritt, während in ortho- oder para-Stellung dazu eine freie Valenz entsteht, so wandere die $COOH$-Gruppe an die freie Valenz und bilde ein Salz von folgender Konstitution:

(Strukturformeln: chinoides Salz mit $C=O$, H und $COONa$ am ortho-Kohlenstoff) oder (chinoides Salz mit $C=O$, H und $COOK$ am para-Kohlenstoff)

Dieses Salz sollte nun nach Brunner die Phenolnatrium-*o*-Carbonsäure, die Tijmstra annahm, ersetzen. In der Tat konnten Oddo und Mameli[2]) zeigen, dass der Wanderung der Kohlensäure in den Kern eine Umlagerung der Phenole in chinoide Körper voraufgehe.

---

[1]) K. Brunner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1073. [2]) Oddo und Mameli, Rendiconti Acad. d. Linc. II, **10**, 243. 1901.

In der letzten Stufe der Salicylsäuresynthese soll sich dann besonders unter dem Einfluss der überschüssigen Kohlensäure die Gruppe:

$$\begin{matrix} O & & \\ \| & & \\ C & & H \\ & C & \\ & | & COONa \end{matrix} \quad \text{in die Gruppe} \quad \begin{matrix} O-H & \\ | & \\ C & \\ & C-COONa \\ & | \end{matrix}$$

d. h. in Natriumsalicylat umwandeln. Nebenher reagiere das Phenolnatrium mit dem Zwischenprodukt unter Bildung von Phenol und Dinatriumsalicylat.

Bei allen besprochenen Theorien ist der am meisten umstrittene Teil die vermutliche Anzahl der Zwischenstufen zwischen den Ausgangsprodukten, d. h. dem Natriumphenolat und der Kohlensäure und dem Endprodukt. Alle Forscher nehmen mindestens zwei solche Verbindungen an, van Charante sogar deren drei.

Es ist hierzu zu bemerken, dass anscheinend keine Messungen über die Grösse der Dissoziationsdrucke angestellt worden sind, was um so auffallender ist, als jede Stufe des Prozesses gerade durch den ihr zugehörigen Dissoziationsdruck gekennzeichnet ist. Nur auf diese Weise kann man die wirkliche Anzahl der Reaktionsstufen festhalten, und nur so gelangt man zu einer genauen Kenntnis der Reaktion als Ganzes, und zwar frei von Spekulation.

Baur und Orthner[1]) versuchten nur den Dissoziationsdruck des Natriumsalicylats zu messen. Welches auch der Bildungsmechanismus wäre, unter allen Umständen sollte die Dissoziation eine umkehrbare sein. Es schien den Untersuchern, dass die Dissoziation rasch gegen ein Gleichgewicht fortschreite, dass aber die Umkehrung der Reaktion nicht gehe und man es daher mit einem Beispiel für das „einseitige Gleichgewicht" zu tun habe.

Die Versuche von Baur und Orthner sind mehr als Vorversuche zu betrachten. Der Zweck der nachfolgenden Untersuchungen ist es, diese Drucke ausführlicher und mit verbesserter Apparatur zu messen, und zwar indem man von beiden Seiten ausging, d. h. indem sowohl mit dem Ausgangsmaterial, Phenolnatrium $+ CO_2$, als auch mit dem Endprodukt, Natriumsalicylat, begonnen wurde. Demgemäss wird zuerst der Zerfall des Natriumsalicylats, sodann die Bildung des Natriumsalicylats aus Natriumphenolat und Kohlensäure durch Aufsuchen der Gleichgewichtsdrucke messend verfolgt.

[1]) Baur und Orthner, loc. cit.

2. Phasentheorie des Zerfalls des Natriumsalicylats.

Erhitzt man Natriumsalicylat im Vakuum auf eine Temperatur unter 170° C, so entwickelt sich ein Gas, und der Druck steigt bis zu einem deutlichen Haltepunkt. Analysiert man das Gas beim ersten Haltepunkt, so findet man, dass es aus fast reiner Kohlensäure besteht. Daher muss wohl die primäre Zersetzung nach der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)COONa \leftrightarrows CO_2 + C_6H_5ONa$$

verlaufen. Die Reaktion bleibt jedoch auf diesem Punkte nicht stehen, sondern es schliesst sich eine doppelte Umsetzung an:

$$C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa \leftrightarrows C_6H_5OH + C_6H_4(ONa)COONa.$$

Das System wird nun zu einem mit drei Komponenten, in dem es eine Anzahl vollständiger heterogener Gleichgewichte gibt. Wir untersuchen deren Stabilitätsbeziehungen.

Im vollständigen Gleichgewicht hat man vier Phasen und es gibt vier Systeme (und ein kondensiertes System, d. h. ohne Gasphase), die in einem Quintupelpunkte zusammenlaufen.

Es sind die folgenden:

I. *Na*-Salicylat S.	Dinatriumsalicylat D.	Phenolat P.	Gas
II. *Na*-Salicylat S.	Dinatriumsalicylat D.	Phenol flüssig L.	Gas
III. *Na*-Salicylat S.	Phenolat P.	Phenol flüssig L.	Gas
IV. Dinatriumsalicylat D.	Phenolat P.	Phenol flüssig L.	Gas

Diesen vier Systemen sind die folgenden Reaktionen zugehörig:

I. S. D. P. Gas.

Reaktionen:

a) $\underset{\text{fest}}{C_6H_4(OH)COONa} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{C_6H_5ONa} + \underset{\text{Gas}}{CO_2}.$

b) $\underset{\text{fest}}{C_6H_4(OH)COONa} + \underset{\text{fest}}{C_6H_5ONa} \leftrightarrows \underset{\text{fest}}{C_6H_4(ONa)COONa} + \underset{\text{Gas}}{C_6H_5OH}.$

Der Druck ist gleich dem Maximaldruck von a plus dem Maximaldruck von b. Wenn die letztere Tension bei der betrachteten Temperatur kleiner ist als die von flüssigem Phenol, dann ist I. stabil gegen die Systeme mit einer flüssigen Phase (Phenol). Dann bleiben also die Systeme mit L. im Instabilen.

II. S. D. L. Gas.

Reaktion:

$$2\,C_6H_4(OH)COONa \rightleftarrows C_6H_4(ONa)COONa + C_6H_5OH + CO_2.$$

fest — fest — flüssig — Gas

Der CO_2-Druck ist grösser als für das System I a, wegen:

$$\frac{\text{Akt. Masse von festem Phenolat} \cdot (CO_2)}{\text{Akt. Masse von festem Salicylat}} = \text{const.}$$

Daher muss (CO_2) steigen, wenn die aktive Masse des Phenolats unter den Wert für „fest" sinkt. Der Phenoldruck ist kleiner als für I b, wegen:

$$\frac{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des festen}\\ \text{Dinatriumsalicylats}\end{matrix}\right\} \cdot (\text{Phenolgas})}{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des}\\ \text{festen Salicylats}\end{matrix}\right\} \cdot \left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des}\\ \text{festen Phenolats}\end{matrix}\right\}} = \text{const.}$$

Daher muss (Phenolgas) sinken, wenn die aktive Masse des Phenolats unter den Wert für „fest" sinkt.

III. S. P. L. Gas.

Reaktionen:

a) $C_6H_4(OH)COONa \leftrightarrows C_6H_5ONa + CO_2.$

fest — fest

b) In Lösung:

$$C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa \leftrightarrows C_6H_4(ONa)COONa + \text{Phenol}.$$

fest — fest — gelöst

Der Kohlensäuredruck erreicht den des Systems I a. Der Phenoldruck jedoch ist grösser als für I a, und daher um so mehr grösser als für System II, wegen:

$$\frac{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des festen}\\ \text{Dinatriumsalicylats}\end{matrix}\right\} \cdot (\text{Phenol})}{\left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des festen}\\ \text{Natriumsalicylats}\end{matrix}\right\} \cdot \left\{\begin{matrix}\text{Akt. Masse des}\\ \text{festen Phenolats}\end{matrix}\right\}} = \text{const.}$$

Daher muss (Phenol) steigen, wenn die aktive Masse von Dinatriumsalicylat unter den Wert für „fest" sinkt.

IV. D. P. L. Gas.

Reaktionen:

a) In Lösung:

$$C_6H_4(OH)COONa \rightleftarrows C_6H_5ONa + CO_2.$$

gelöst — fest

b) In Lösung:

$$\underset{\text{gelöst}}{C_6H_4(OH)COONa} + \underset{\text{fest}}{C_6H_5ONa} \rightleftarrows \underset{\text{fest}}{C_6H_4(ONa)COONa} + C_6H_5OH.$$

Der Kohlensäuredruck ist kleiner als für System Ia. Wegen:

$$\frac{\text{Akt. Masse des festen Phenolats} \cdot (CO_2)}{\text{Akt. Masse des festen Salicylats}} = \text{const.}$$

muss (CO_2) sinken, wenn die aktive Masse des Natriumsalicylats unter den Wert für „fest" sinkt.

Der Phenoldruck ist kleiner als für System Ib. Er hat annähernd den gleichen Wert wie in II. Wegen:

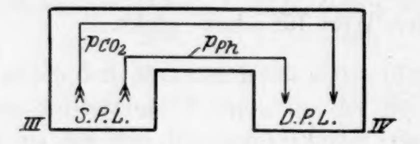
$$\frac{\left|\begin{array}{c}\text{Akt. Masse des festen}\\ \text{Dinatriumsalicylats}\end{array}\right| \cdot (\text{Phenolgas})}{\left|\begin{array}{c}\text{Akt. Masse von festem}\\ \text{Natriumsalicylat}\end{array}\right| \cdot \left|\begin{array}{c}\text{Akt. Masse von}\\ \text{festem Phenolat}\end{array}\right|} = \text{const.}$$

muss (Phenolgas) sinken, wenn die aktive Masse des Natriumsalicylats unter den Wert für „fest" sinkt.

Wir vergleichen nun die verschiedenen Gesamt- und Partialdrucke der Systeme miteinander. Es ergibt sich folgendes Bild:

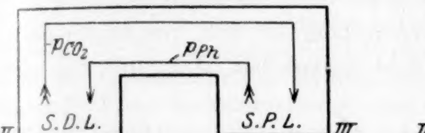
System	Totaldruck	Partialdruck des (CO_2)	Partialdruck des Phenols
S. D. P. I			
S. D. L. II	$\gtrless$ I	$>$ I	$<$ I
S. P. L. III	$>$ I	$=$ I	$>$ I
D. P. L. IV	$<$ I	$<$ I	$<$ I

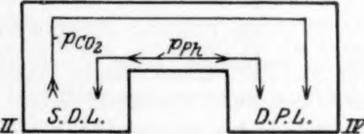
Mit Hilfe dieser Tabelle erhalten wir Aufschluss über die Stabilitätsverhältnisse, wenn wir die isotherme Destillation im doppelten Exsiccator zu Hilfe nehmen. Tun wir das mit den Systemen III und IV, so sehen wir, dass III gegen IV beständig ist, woraus sich ergibt, dass das System mit dem maximalen Gesamtdruck das beständigere ist.



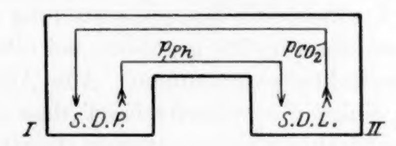
Ähnlich verhält es sich mit System II und III. Hier sehen wir, dass II gegen III stabil ist, sowie auch gegen IV. Und daraus folgt,

dass das System mit dem höchsten Kohlensäurepartialdruck das beständigste ist.





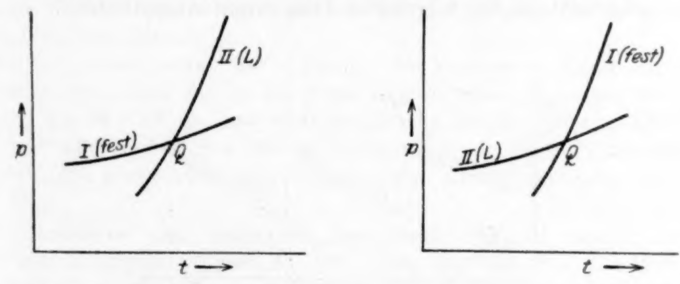
Unter den L.-Systemen ist also System II das System mit dem höchsten Kohlensäurepartialdruck und damit auch mit dem höchsten Totaldruck. Soll System II auch gegen System I stabil sein, so muss II den höheren Kohlensäuredruck haben, nämlich:



P. verschwindet und S. D. L., also System II bleibt übrig, das System mit dem höchsten Kohlensäurepartialdruck stellt sich stabil ein.

Wenn die p, t, x-Kurven (x = Zusammensetzung der Gasphasen = CO_2 + Phenol) gezeichnet werden, so liegen die Systeme I und II auf Raumkurven, welche sich im Quintupelpunkt Q schneiden, d. h. dort, wo die Phasen S. P. D. L. Gas alle im Gleichgewicht sind.

Wie aus den vorangegangenen Erörterungen folgt, gibt es hier zwei Möglichkeiten, wie es in den beiden hier gezeichneten p, t-Projektionen angegeben ist. Die oberen Kurven stellen in beiden Fällen das stabile System dar, d. h. die experimentellen Kurven steigen in beiden Fällen nach dem Durchschreiten des Punktes Q an.



Aus dem Gesagten kann man schliessen, dass vom Gesichtspunkt der Zersetzung des Natriumsalicylats aus nicht nur e i n Gleichgewicht,

sondern eher deren drei bestehen, was von BAUR und ORTHNER schon angedeutet wurde, und was natürlich die Vorgänge erheblich verwickelt.

Der Zweck der Untersuchung ist daher festzustellen:

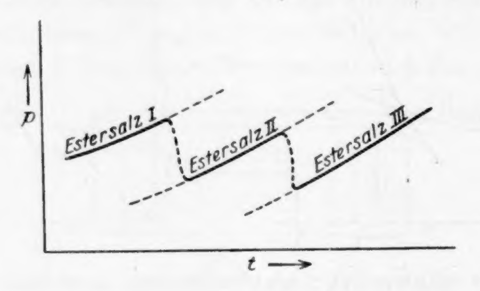
1. ob die Gleichgewichtswerte umkehrbar, d. h. von beiden Seiten aus zu erreichen, oder ob sie nicht umkehrbar, d. h. nur von einer Seite aus zu erreichen seien;

2. welche der beiden Möglichkeiten, die in den obigen p, t-Diagrammen dargestellt sind, der Wirklichkeit entspricht.

3. Phasentheorie der Bildung des Natriumsalicylats aus Natriumphenolat und CO_2.

Im Abschnitt 1 wurde eine Zusammenstellung der Theorien über die Bildung des Natriumsalicylats gegeben. Bei allen wird eine ganze Anzahl Zwischenprodukte angenommen. Alle Autoren müssen zugeben, wenn auch einige nur widerstrebend, dass das erste Produkt das von SCHMITT entdeckte Phenylnatriumcarbonat sei. Von mir soll es der Kürze halber mit Estersalz I bezeichnet werden, während weitere Zwischenprodukte als Estersalz II, III usw. bezeichnet werden.

Nach der Phasenlehre gehört zu jedem Zwischenprodukt ein bestimmter Dissoziationsdruck; die unstabilere Verbindung muss den höheren Druck aufweisen. Der Zweck der experimentellen Untersuchung wird daher sein, von jedem System den Gleichgewichtsdruck zu bestimmen. Auf diese Weise kann die Anzahl der verschiedenen Zwischenprodukte bestimmt werden. Jedes Zwischenprodukt wird eine ihm zugehörige p, t-Kurve haben, die aus experimentell zu bestimmenden Druck-Zeitkurven zu entnehmen ist. Daher wird es eine Anzahl solcher Kurven geben, welche eine über der anderen liegen werden, schematisch im folgenden Diagramm angedeutet:



4. Die Apparatur.

Es war ein Apparat notwendig, der die Kondensation des Phenols ausserhalb des Reaktionsraums vermied. Eine zu diesem Zwecke geeignete Form des Druckanzeigers ist das Spiralmanometer von LADENBURG und LEHMANN[1]), welches von PREUNER[2]) für die Dissoziation des Schwefels, und von JOHNSON[3]) für die Dissoziation des Ammoniumchlorids als Nullinstrument benutzt wurde. BODENSTEIN[4]) änderte die Form des Manometers zu einer flachen Spirale ab und benutzte das Instrument für direkte Ablesungen bei der Dampfdichtebestimmung des Jods im Temperaturintervall von 600° bis 1116° C. Es hat in dieser Form grosse Empfindlichkeit und kann über einen weiten Druckbereich und, wenn es aus Quarz ist, bis gegen 800° verwendet werden. Kürzlich fand das Spiralmanometer Anwendung in der Arbeit von STIRNEMANN[5]) über das System Eisenchlorid—Wasser bei höheren Temperaturen. Er benutzte teils Manometer aus Glas, teils solche aus Quarz. Beide Ausführungsformen schienen auch für meinen Fall hervorragend geeignet.

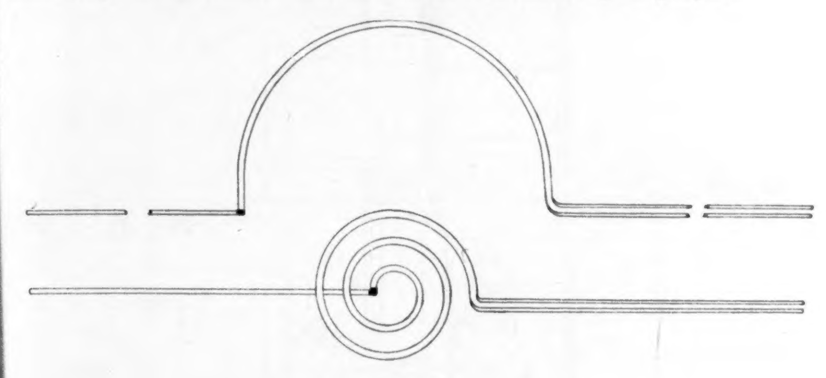


Fig. 1.

Die Quarzmanometer bestanden aus einem halbkreisförmigen Bogen eines sehr flachgedrückten (Querschnitt etwa 1 auf 4 mm) äusserst dünnwandigen Röhrchens (Fig. 1), auf der einen Seite enden sie an einem massiven Zeiger, auf der anderen münden sie in ein Röhrchen von 3 mm Durchmesser (geliefert von der Quarzhütte Silektra, Uster bei Zürich).

Der Manometerofen. Zur Aufnahme des Manometers diente ein parallelepipedischer Ofen (siehe Fig. 2), aus 4 mm-Kupferplatten gearbeitet, mit den Dimensionen 7 × 16 × 18 cm. und einer Standfläche von 10 × 26 cm. Die Kupferplatten sind mit ihren Kanten auf ein Gerüst aus geschweisstem Winkeleisen aufgeschraubt. Die ganze Anordnung ist so äusserst schwer und stabil, was für die

---

[1]) LADENBURG und LEHMANN, Ber. Dtsch. Physikal. Ges. 8, 20. 1906. [2]) PREUNER, Z. physikal. Chem. **68**, 131. 1910. **81**, 129. 1913. [3]) JOHNSON, Z. physikal. Chem. **61**, 457. [4]) BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **15**, 244. 1909. **16**, 961. 1910. [5]) STIRNEMANN, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilage-Bd. **52**, A, 334 bis 377. 1925.

Messungen von Wichtigkeit ist. In der Stirnfläche 1 befindet sich ein 5 cm langer Schlitz, durch den der Manometerzeiger Z hinausführt. Er wird jeweils so verklebt, dass nur oben und unten vom Zeiger 0·5 cm Spielraum bleibt. Die Stirnfläche 4 ist von unten her eingeschlitzt und trägt ein 7 cm langes Kupferrohr hart aufgelötet, das seinerseits der ganzen Länge nach diametral 6 mm breit geschlitzt ist. Die ganze Stirnfläche 4 ist nur eingesteckt und wird durch die Klammer K_2 gehalten. Der Deckel trägt zwei Bohrungen B_1 und B_2 zur Aufnahme eines Thermoregulators und eines Thermometers. In der Stirnfläche 4 und im Deckel 3 finden sich Glimmerfenster. Die Heizung geschah durch Heizplatten, die auf die Stirnfläche 1 und auf die Seitenflächen 2 aufgelegt waren. Sie sind aus Eternitplatten derart hergestellt,

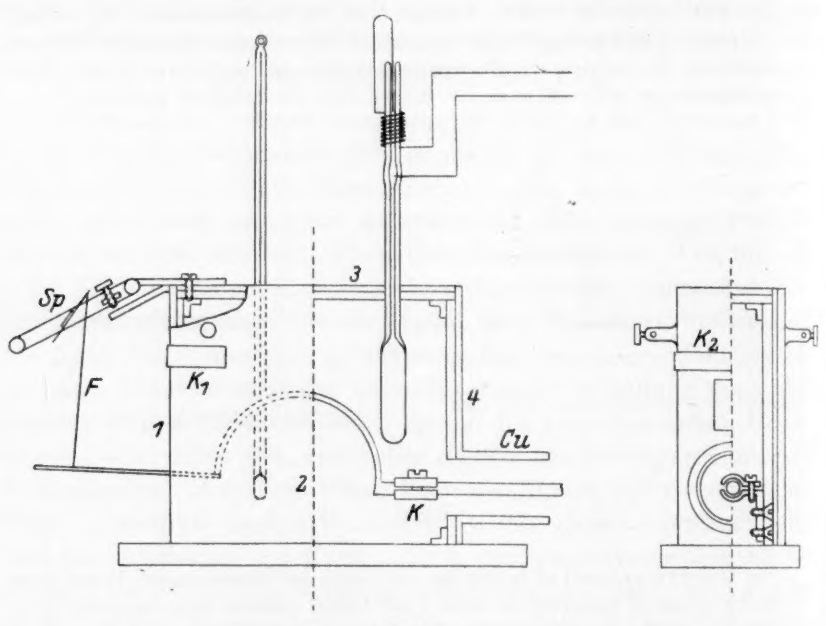


Fig. 2.

dass entlang den Plattenkanten 2 cm breite Eternitleisten aufgeschraubt, in diese von 5 zu 5 mm Schlitze eingesägt und dadurch ein 0·8 mm Chromnickeldraht im Zickzack hin und her gezogen wird. Auf diese Leisten kam zur Isolation eine Glimmerplatte, so dass der Heizdraht nach aussen durch die Eternitplatte, gegen den Ofen zu aber nur durch die Glimmerplatte isoliert war. Die übrigen Flächen des Ofens sind durch doppelte Asbestkartonplatten gegen Wärmeverlust geschützt. Die senkrecht stehenden Heiz- und Isolationsplatten werden durch die Klammern K_1 und K_2 gehalten. Durch eine geeignete, ausprobierte, leicht wegnehmbare Heizwicklung, die mit der Ofenheizung in Reihe geschaltet war, wurde das Verbindungsrohr Cu zwischen Reaktions- und Manometerofen auf möglichst gleicher Temperatur gehalten wie dieser. Zur Wärmeisolation war es mit Asbestkarton umwickelt. Die Temperatur des Manometerofens wurde durch einen gewöhnlichen Quecksilber-

thermoregulator $\pm 2°$ C konstant gehalten. Die Temperaturverteilung längs des Manometerbogens war recht gleichmässig, sie variierte, wie auch STIRNEMANN sagte, bloss um 3° C. Dies spielte für die Messungen keine Rolle.

Das ganze Manometer wird durch die Klammer *K* gehalten, die an der Seitenfläche des Ofens festgeschraubt ist. Vom Manometerzeiger *Z* führt ein Quarzfaden *F* hinauf zum Spiegelchen *Sp* (durch Versilbern von Deckgläschen hergestellt). Spiegelhebel und Zeiger sind beide mit kleinen Häkchen aus Messingdraht versehen und ebenso die beiden Fadenenden. Mit Hilfe dieser Häkchen kann der Faden zwischen Spiegel und Zeiger hineingehängt werden.



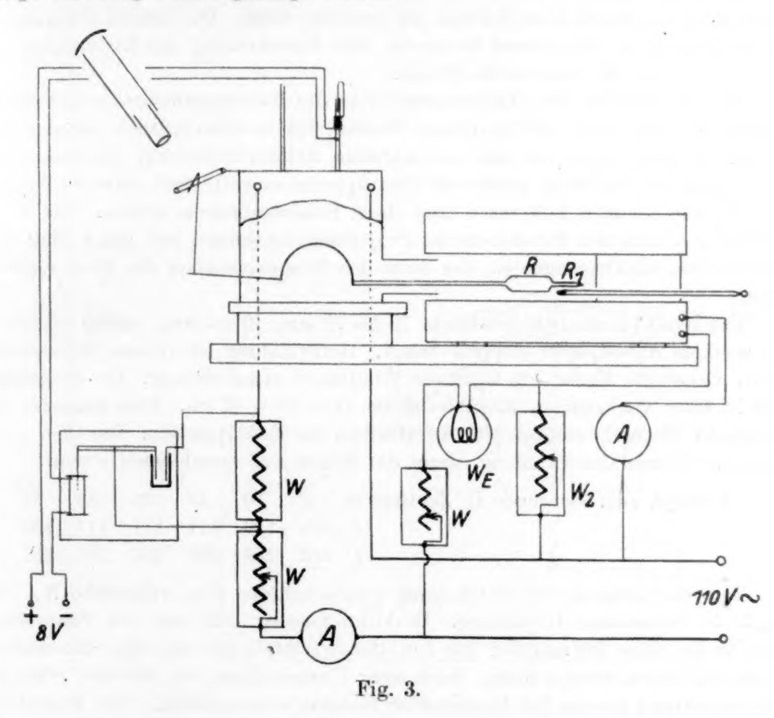


Fig. 3.

Das Spiegelchen ruht auf einer auf Spitzen laufenden Stahlachse derart, dass es nach einer Seite ein kleines Übergewicht hat, so dass der Faden *F* gespannt wird. Über dem Spiegel ist ein Projektionsrohr *P* (siehe Fig. 3) mit Linse und einer kleinen Autolampe angeordnet. In 2·5 m Distanz vom Ofen befindet sich eine 3 m lange Skala an einer Wand befestigt. Lampe, Linse und Spiegel sind in einer solchen gegenseitigen Lage, dass die Glühspirale der Lampe gerade auf der Skala scharf abgebildet wird. Dadurch entsteht auf dieser ein Lichtzeiger von 4 mm Breite, aber mit sehr scharfem Rand, so dass sein Stand auf mindestens 1 mm genau abgelesen werden kann. Gegen äussere Erschütterungen ist der Apparat gut geschützt. Er steht auf einem 4 cm dicken Eichenbrett, das direkt an einer Wand in halber Zimmerhöhe befestigt war.

Jede Druckänderung im Manometerbogen bewirkt eine Deformation desselben, die sich auf den Spiegel überträgt, und damit den Lichtzeiger verschiebt. Das Manometer wird jeweils bei derjenigen Temperatur, bei der es während der ganzen Messung belassen wurde, mit Quecksilbermanometern geeicht. Es zeigte sich, dass der Lichtzeiger sich fast linear mit dem Druck verschob. Die Eichung geschah immer mit aufsteigenden und mit absteigenden Druckwerten. Für 1 mm Quecksilberdruck konnte mit Leichtigkeit 3 mm Ausschlag des Lichtzeigers erhalten werden. Das ganze Instrument war so empfindlich, besonders auch der Spiegel so beweglich, dass der Zeiger immer sehr schnell in die richtige Lage einspielte und eine Messgenauigkeit von mindestens 0·5 mm *Hg* gestattet hätte. Die kleinen Temperaturschwankungen am Manometer bewirkten eine Verschiebung des Lichtzeigers von höchstens 1 mm bei konstantem Druck.

Bei der Messung des Dissoziationsdrucks des Natriumsalicylats zeigte es sich manchmal, dass dieser bei manchen Werten sich ausserordentlich langsam einstellte. Deshalb baute ich eine automatische Ablesevorrichtung. In etwa 1·5 m Entfernung von der Skala wurde ein Photoapparat so aufgestellt, dass ein Weckeruhrwerk alle Stunden 2 Minuten lang einen Relaisstromkreis schloss. Das Relais seinerseits schloss den Stromkreis des Projektionslämpchens, und gleichzeitig denjenigen eines Elektromagneten, der dann den Klappverschluss des Photoapparats öffnete.

Der Reaktionsofen. Stahlrohr 70 bis 72 mm, 40 cm lang, aussen und innen mit starkem Asbestpapier doppelt belegt. Heizwicklung aus 1 mm-Chromwickeldraht. Gegen die Enden hin lagen die Windungen etwas dichter. Der Heizkörper liegt in einer vierkantigen Eisenblechhülle 19 × 19 × 42 cm. Zwischenraum mit gebrannter Magnesia ausgestopft. Stirnflächen aus Eternitplatten. Der Ofen zeigte eine gute Temperaturverteilung, wenn die Enden gut verschlossen waren.

Abstand vom Rohrende in Zentimeter	5	10	15	20	25	30
°C	109	110	111	111	111	108
°C	252	254	255	255	255	252

Temperaturregulierung durch einen vorgeschalteten Eisenwiderstand W_E (vgl. Fig. 3) in Form einer Glühlampe. Drahtdurchmesser 0·25 mm, der Wasserstoffdruck in der Birne 300 mm *Hg*. Die Drahtlänge richtete sich nach der Strommenge, die durchgelassen werden muss. Nach einer Untersuchung von Busch[1]) wirkt ein Eisenwiderstand gerade bei beginnender Rotglut ausgezeichnet. Zur Einstellung der Ofentemperatur ist, abgesehen vom Vorschaltwiderstand, dem Ofen parallel ein Regulierwiderstand W_2 von 150 Ohm geschaltet, so dass der vom Eisenwiderstand durchgelassene Strom beliebig auf W_2 und den Ofen verteilt werden kann. Der Regulator begrenzt bei 200° C die Schwankungen auf ± 1° C.

Die Glasmanometer aus Jenaer Verbrennungsglas (vgl. Fig. 1) bestanden aus einer flachen Spirale von drei bis vier Windungen mit einem äusseren Durchmesser von höchstens 4·5 cm. Sie können ohne weiteres an Stelle des Quarzmanometers verwendet werden und zeigen dann auch bei längerem Erhitzen auf 400° C keine merkliche Deformation. (Hergestellt von der Glasbläserei N. Gerber in Zürich.) Ihr Temperaturgang ist dagegen bedeutend grösser als bei den Quarz-

[1]) Busch, Ann. Phys. (4) 64, 401. 1921.

manometern, zudem ist ihre Empfindlichkeit nur etwa ein Drittel derjenigen der Quarzgeräte. Sie sind zur Bestimmung höherer Drucke bis 10 Atm. verwendet worden.

Die allgemeine Form des Apparats mit Glasmanometer ist dieselbe wie bei dem mit Quarzmanometer. Nur wird hier der Druck anders abgelesen. Wegen der grossen Bewegung des Glasmanometers kann die Lichtstrahlmethode nicht verwendet werden. An ihrer Stelle wurde eine Anordnung, die der von STIRNEMANN ähnlich war, verwendet. Jedoch brachte jener das Manometer und das Reaktionsrohr in einen und denselben Heizmantel, während ich Reaktionsrohr und Mano-

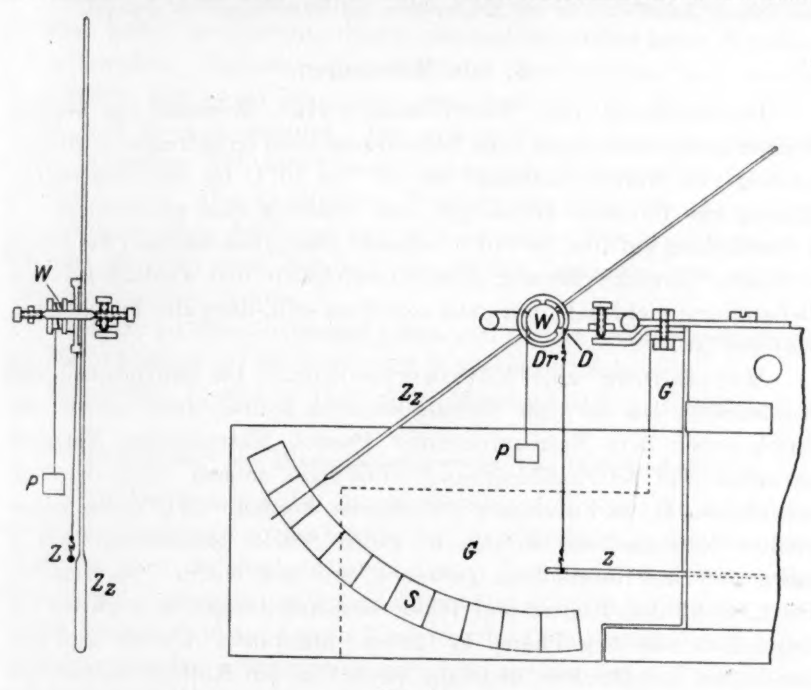


Fig. 4.

meter trennen musste. Eine um eine Stahlachse drehbare Walze W aus Hartgummi trug einen sorgfältig ausbalancierten Zeiger Z_2 (siehe Fig. 4). Über die Walze läuft ein Seidenfaden, dessen eines Ende auf ihr festgeklebt ist und an dessen anderem Ende ein kleines Gewicht P hängt. Weiter findet sich ein Dorn D an der Walze, an dem leicht beweglich ein Drahtstückchen Dr aufgehängt ist. Vom Manometerzeiger Z zu diesem führt ein Glasfaden. Z_2 wird auf die am Gestell G befestigte Skala projiziert. Z_2 befindet sich beim Nulldruck am linken Ende der Skala. Bei einer Steigerung des Drucks hebt sich Z, sofort tritt das Gegengewicht P in Wirkung und dreht Z_2 nach rechts. Ablesegenauigkeit ungefähr 0·02 Atm. Die Eichung wird bei 250° vorgenommen. Statt des Reaktionsgefässes R (siehe Fig. 3) wird zur Eichung einfach das Rohr R_1 verlängert und schaut aus dem Ofen heraus.

An dieses ist ein Druckschlauch angesteckt und durch einen Dreiweghahn eine Kohlensäurebombe und ein Vergleichsmanometer angeschlossen. Für die höheren Drucke besteht dieses aus einem einseitig geschlossenen, 1·5 m langen 2 mm-Barometerrohr, das mit Wasserstoff gefüllt ist und mit einem Quecksilbertropfen verschlossen wird, aus dessen Verschiebung der herrschende Druck nach dem Gasgesetz berechnet wird.

Bei den Messungen wurden Manometer und Reaktionsbirne so in die Öfen gebracht, dass Spirale und Reaktionsgefäss je im Mittelstück ihres eigenen Ofens zu liegen kamen. Um den Manometerofen vom Reaktionsofen zu isolieren, wurde eine Menge Asbestwolle in die Kupferröhre des Manometerofens gestopft.

5. Die Messungen.

Herstellung von Natriumsalicylat. Zweimal aus heissem Wasser umkrystallisierte reine Salicylsäure wird eingetragen in 20%ige Lösung von Natriumcarbonat bei 60° bis 70° C bis zur Neutralität. Lösung zur Trockene verdampft, das erhaltene Salz pulverisiert und 1 Stunde lang auf 105° bis 110° C erhitzt. Dann liess man es 1 bis 2 Tage in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und wiederholte diese Behandlung mehrmals, um ganz sicher zu sein, dass alle Feuchtigkeit entfernt ist.

Herstellung von Natriumphenolat. Da Feuchtigkeit und Kohlensäure aus der Luft Natriumphenolat hydrolysieren würde, wodurch neben dem Natriumphenolat Phenol, Natronlauge, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat entstünde, musste nach der Vorschrift von R. de Forcrand[1]) verfahren werden. 23 g frisch hergestellter Natriumdraht werden in kleine Stücke geschnitten und in einen 750 cm^3-Rundkolben gebracht, der mit einem Tropftrichter, Rückflusskühler, Rührer und Wasserstoffeinleitungsrohr versehen ist. Dann löst man 94 g Phenol in 150 cm^3 absolutem Alkohol und gibt durch den Tropftrichter ungefähr 50 cm^3 in den Kolben, indem man gleichzeitig den Wasserstoffstrom einschaltet. Nachdem die heftige Einwirkung vorbei ist, fügt man langsam die alkoholische Phenollösung zu und rührt. Gegen das Ende, wenn alles Phenol eingetragen ist, muss man die Lösung erhitzen, um das Verschwinden des Natriums zu beschleunigen. Hierauf destilliert man den Alkohol ab. Das braungefärbte Produkt wird mit Benzol gewaschen und auf einer Nutsche getrocknet. Ich erhielt ein schwach gefärbtes Produkt, das bei 105° C und im Vakuumexsiccator getrocknet und mit Normalsalzsäure titriert, eine Reinheit von 96% zeigte. Ausbeute 36%. Wahr-

[1]) R. de Forcrand, Berl. Ber. 45, 2837.

scheinlich bildet sich viel Natriumalkoholat, das mit dem überschüssigen Phenol beim Auswaschen entfernt wird.

Hiervon nicht befriedigt, änderte ich das Vorgehen ab in Anlehnung an die von Tijmstra[1]) gegebene Vorschrift. In eine Kochflasche wurden 23 g Natrium gegeben, und dann langsam 94 g Phenol, gelöst in 200 cm³ reinem Toluol zufliessen gelassen. Die Reaktion verlief weniger stürmisch; nach kurzer Zeit begann das Natriumphenolat in weissen Flocken auszufallen. Die Temperatur wurde bei 100° C gehalten, wobei das Natrium flüssig war und sich daher keine Krusten bilden konnten. Nachdem alles Natrium verschwunden war, wurde abgenutscht, mit wenig Benzol ausgewaschen, um das Toluol zu entfernen und trocken gesaugt. Die vollständige Trocknung geschah durch Erwärmen auf 105° C und nachheriges Aufbewahren im Vakuumexsiccator. Das so erhaltene Produkt war rein weiss, krystallin und wurde in einer Ausbeute von 95% erhalten. Die Analyse zeigte, dass das Produkt eine Reinheit von 99·50% aufweise, was als genügend betrachtet wurde.

Analyse: 1·1762 g in Wasser gelöst und titriert unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit 0·504 norm. Salzsäure.

Verbrauch: 15·30 und 15·35 cm³. Mittel 15·33% oder 99·5%.

A. Bestimmung der Dissoziationskurven von Natriumsalicylat.

1. Zur Bestimmung der Drucke bis hinauf zu einer Atmosphäre, wurde das Quarzmanometer verwendet. Das Reaktionsgefäss war aus milchigem oder durchscheinendem Quarz hergestellt und hatte die Form einer 2 cm langen und 1·5 cm weiten Röhre mit Ansatzröhren von 159 auf 3 mm und 30 auf 3 mm. Nachdem das Gefäss beschickt und die Verbindungsstellen verschmolzen sind, wird mit der Quecksilberpumpe evakuiert unter Befächelung der Reaktionskammer mit der Flamme. Nach einer passenden Zeit wird abgeschmolzen und der auf die gewünschte Temperatur vorgeheizte Reaktionsofen über das Reaktionsrohr geschoben. Auf diese Weise wurde bei allen folgenden Messungen verfahren.

Um den Charakter der Druckkurve kennen zu lernen, liess ich bei 160° C den Versuch 100 Stunden laufen. Man erreichte rasch einen ersten Gleichgewichtsdruck von 65 mm, der 12 Stunden bestehen blieb, hierauf aber begann der Druck wieder zu steigen, bis der Versuch

[1]) Tijmstra, Ann. Chim. et de Phys. **30**, 60. 1893.

abgebrochen wurde. In derselben Weise wurden eine Anzahl Isothermen zwischen 140° und 200° C aufgenommen. Schliesslich liess ich in dem Zeitraum des ersten Haltepunktes, um zu sehen, ob das Gleichgewicht umkehrbar sei oder nicht, die Temperatur wechselweise zu- und abnehmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die entsprechenden Kurven auf Fig. 5.

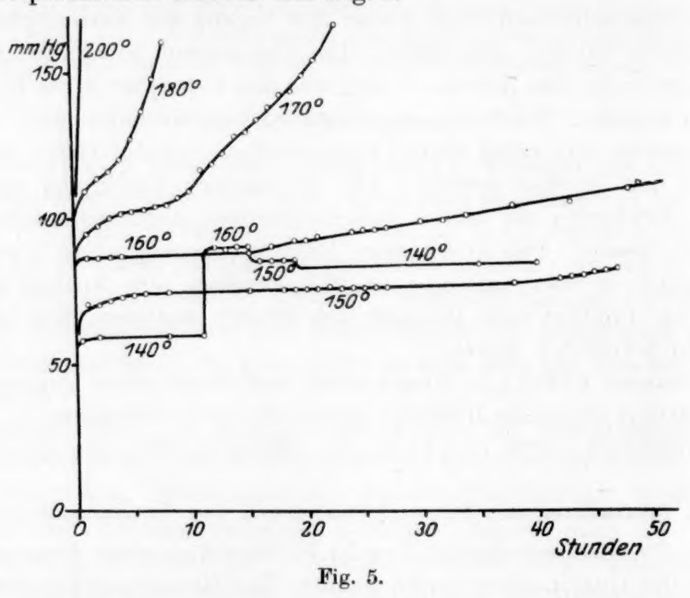


Fig. 5.

Diskussion von Fig. 5. Die Haltepunkte entsprechen offenbar dem Gleichgewicht von:

$$C_6H_4(OH)COONa = C_6H_5ONa + CO_2. \quad (1)$$

Aber dieses Gleichgewicht kann nur unter 170° C isoliert werden. Schon bei 170° C ist eine schwache Beugung der Kurve zu bemerken. Bei 180° C ist dieses Vorgleichgewicht nur noch an einer Inflexion zu erkennen, und bei 200° C wächst der Druck so rasch, dass man nichts mehr von jenem bemerkt. Im Intervall von 140° bis 160° C zeigt der Versuch, die Dissoziation rückgängig zu machen, dass die Reaktion irreversibel ist. Den experimentellen Beweis für diese Nichtumkehrbarkeit kann man nur in einem schmalen Temperaturbereich führen, nach unten hin tritt Behinderung ein durch zu grosse Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung, nach oben hin durch Überlagerung dieses Gleichgewichts durch eine Folgereaktion.

Tabelle 1.

I. Versuch. $t = 150^{\circ}$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
1	70·7
2	70·0
3	70·3
4	72·5
5	73·1
6	74·0
7	74·0
15	74·0
18	74·0
19	74·0
20	74·0
21	74·0
22	74·7
23	74·0
24	74·0
26	74·0
27	74·0
38	74·0
42	75·3
43	76·0
44	76·7
45	77·4
46	78·0
47	78·4

II. Versuch. $t = 160^{\circ}$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
1	86·2
2	86·2
3	86·2
4	86·2
15	86·2
17	89·0
19	90·2
20	90·2
21	91·5
24	93·0
25	93·6
26	93·6
27	94·2
30	96·0
32	96·5
34	97·8
38	100·8
43	101·6
48	105·7
49	107·9

III. Versuch. $t = 170^{\circ}$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
1	94·7
2	97·3
3	100·0
4	101·0
5	102·0
6	102·7
7	103·4
8	104·0
9	106·7
10	108·8
11	115·5
12	117·5
13	121·0
14	127·0
15	128·0
16	132·2
17	136·3
18	140·4
19	141·8
20	147·1
21	152·5
22	164·6

IV. Versuch. $t = 180^{\circ}$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
1	109·5
2	113·5
3	116·0
4	120·0
5	127·0
6	136·5
7	147·5
8	160·0

V. Versuch. Umkehrbarkeit.

Zeit in Stunden	Druck in Millimeter Quecksilber
2	59·2
8	59·2
11	59·0
steigt auf 160° C	
12	89·3
13	89·3
14	88·5
15	89·0
fällt auf 150° C	
16	84·0
17	84·6
18	84·2
19	84·5
fällt auf 140° C	
35	81·0
40	81·0

Diese Folgereaktion kann nur die KOLBEsche doppelte Umsetzung sein:

$$C_6H_4(OH)COONa + C_6H_5ONa = C_6H_4(ONa)COONa + C_6H_5OH. \quad (2)$$

Nach den Erfahrungen bei 200° C müsste dessen Gleichgewichtsdruck über 1 Atm. liegen.

Zunächst zeigt sich also, dass die von E. BAUR und ORTHNER behauptete Nichtumkehrbarkeit von (1) tatsächlich vorhanden ist,

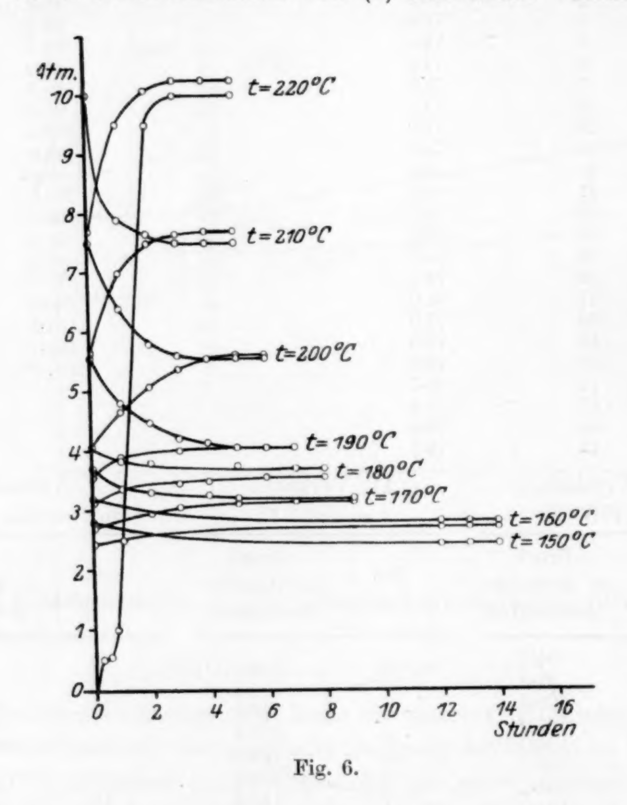


Fig. 6.

allerdings nur bei niedrigeren Temperaturen, als dort angewendet worden waren.

2. Um nun die Gleichgewichtsdrucke von (2) zu messen, musste oberhalb 200° C gearbeitet werden mit einem für diesen Zweck bis 10 Atm. geeichten Glasmanometer. Zwei Vorversuche zeigten, dass bei 200° C der Druck 5·5 Atm. betrage. Wenn man die Temperatur auf 180° bis 160° C erniedrigte, traten beträchtliche Druckverminde-

rungen auf, welche die Umkehrbarkeit dieser Umsetzung dartaten. Teils von oben, teils von unten den jeweiligen Enddruck einstellend, bekam ich als vorläufige Werte die in Tabelle 2 verzeichneten. Hierauf systematisch vorgehend, nahm ich die Druck-Zeitkurven der Tabellen 3 und 4 auf, die auf Fig. 6 graphisch dargestellt sind.

Tabelle 2.

I. Versuch.

Temperatur °C	Druck in Atm.
160	2·72
180	3·68
200	5·50

II. Versuch.

Temperatur °C	Druck in Atm.
160	2·85
180	3·58
200	5·55

Tabelle 3. Erniedrigung der Temperatur.

$t = 220°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·25	0·50
0·5	0·55
0·75	1·00
1	2·50
2	9·50
3	10·00
5·0	10·00

$t = 210°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	10·0
1	7·9
2	7·65
3	7·50
4	7·50
5	7·50

$t = 200°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	7·50
1	6·40
2	5·80
3	5·60
4	5·56
5	5·56
6	5·56

$t = 190°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	5·56
1	4·81
2	4·47
3	4·20
4	4·13
5	5·05
6	4·05
7	4·05

$t = 180°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	4·05
1	3·83
2	3·80
5	3·75
7	3·70
8	3·70

$t = 170°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	3·70
1	3·36
2	3·30
4	3·25
5	3·20
9	3·20

Tabelle 3 (Fortsetzung).

$t = 160°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	3·20
12	2·80
13	2·80
14	2·80

$t = 150°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	2·80
12	2·42
13	2·42
14	2·42

Tabelle 4. Aufsteigen der Temperatur.

$t = 160°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	2·42
12	2·70
13	2·70
14	2·70

$t = 170°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	2·70
2	2·95
3	3·05
5	3·10
7	3·15
9	3·15

$t = 180°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	3·15
1	3·35
3	3·45
4	3·50
6	3·55
8	3·55

$t = 190°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	3·55
1	3·80
3	4·00
5	4·05
6	4·05
8	4·05

$t = 200°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	4·05
1	4·65
2	5·08
3	5·38
4	5·55
5	5·60
6	5·60

$t = 210°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	5·60
1	7·00
2	7·50
3	7·66
4	7·70
5	7·70

$t = 220°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0	7·70
1	9·50
2	10·08
3	10·25
4	10·25
5	10·25

Diskussion von Fig. 6. Wie man sieht, haben wir jetzt ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht vor uns, welches sein Gleichgewicht von beiden Seiten erreicht und innerhalb der gewählten Grenzen vollständig reversibel ist. Die Gleichgewichtsdrucke enthält Tabelle 5.

Tabelle 5.

Temperatur	Druck
220	10·13
210	7·60
200	5·58
190	4·05
180	3·62
170	3·18
160	2·70
150	2·41

Zeichnet man das p, t-Diagramm (vgl. Fig. 7), so sieht man bei 190° C und bei 4 Atm. Druck einen Knick. Dies ist zweifelsohne der von der Theorie (vgl. Abschnitt 2) vorausgesagte Quintupelpunkt.

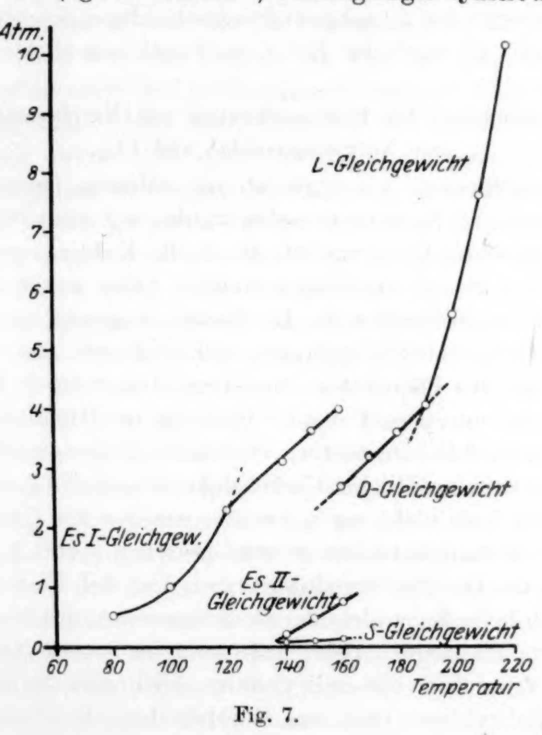


Fig. 7.

An diesem Punkte bestehen die fünf Phasen des Systems, nämlich: Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Phenolat, Schmelze und Gas (Phenol + CO_2) nebeneinander im Gleichgewicht. Unterhalb dieses Umwandlungspunktes ist das „D.-Gleichgewicht“ (vgl. Fig. 7), ober-

halb desselben das „L.-Gleichgewicht“ beständig. Zu D. gehören die Phasen: Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Natriumphenolat; zu L. gehören die Phasen: Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat und flüssiges Phenol.

In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis der Tensionsmessung zeigte der Augenschein, dass unterhalb 180° C die Substanz pulverig blieb, während bei 200° C die ganze Masse von einer Flüssigkeit durchfeuchtet schien und auch an den Wandungen des Reaktionsgefässes Flüssigkeitstropfen (wahrscheinlich Phenol) zu bemerken waren.

Daraus folgt, dass die in Abschnitt 2 gestellte Frage sich dahin beantwortet, dass unterhalb vom Quintupelpunkt das System I (= D. auf Fig. 7) stabil ist, während oberhalb desselben System II (= L. auf Fig. 7) stabil ist. Die Gleichgewichtsdrucke dieses letzteren Systems sind sehr hoch. Es wurde bei 220° C ein Druck von 10 Atm. gemessen.

B. Bestimmung der Bildungskurven von Natriumsalicylat aus Natriumphenolat und CO_2.

Für diese Versuche wurde zuerst eine stählerne Druckbombe verwendet. Etwa 15 g Natriumphenolat wurden mit etwa 50 g Glasrohrstückchen untereinander gemacht, damit die Kohlensäure den Hohlräumen entlang überall hindringen konnte. Dann wurde das Material schnell in einem Becherglas in die Bombe eingesetzt, zugeschraubt, in einem Ölbad auf 105° C gebracht und evakuiert, um Luft zu entfernen und um das Phenolat zu trocknen. Dann wurde Kohlensäure eingelassen bis zum Druck von 5 bis 6 kg pro Quadratzentimeter, und der Druckabfall beobachtet. Innerhalb einiger Stunden fiel der Druck infolge unvermeidlicher Undichtigkeiten auf den äusseren Druck herab, so dass man nicht sagen konnte, welches der Gleichgewichtsdruck wäre. Immerhin musste er wohl zwischen 5 und 1 Atm. liegen. Die Prüfung des Reaktionsprodukts ergab, dass sich Estersalz gebildet hatte, da sich beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser kräftig Kohlensäure entwickelte. Beim Ansäuern der so erhaltenen Lösung erhielt man keine Spur von Salicylsäure. Auch nach längerem Stehen fällt keine Salicylsäure aus, was beweist, dass die Umlagerung bei dieser Temperatur nicht stattfindet.

Um den Gleichgewichtsdruck der Bildung des Estersalzes zu messen, war es nötig, zum Apparat mit dem Glasmanometer zurückzukehren. Derselbe wurde mit einem ausgewählten, gut gefetteten Hahn aus Jenaerglas ausgerüstet, der seinerseits mit einem Dreiweg-

hahn in Verbindung stand. Durch den letzteren konnte Verbindung mit der Quecksilberpumpe, mit dem Vergleichsmanometer und mit der Kohlensäurebombe hergestellt werden. Zuerst wurde der Reaktionsraum mit soviel Natriumphenolat gefüllt, dass sich die Kohlensäure noch gut in der Masse verteilen konnte, wobei auch darauf geachtet wurde, dass sich die Röhren nicht durch etwa zerstäubte Pulvermassen verstopfen konnten. In der Regel wurde das Gefäss zu zwei Drittel seines Volumens gefüllt. Dann wurde es an den Hahn angeschmolzen, was wegen der Zerbrechlichkeit des Glasmanometers einige Übung verlangt. Der Heizofen wurde dann übergestülpt und das Manometer im Manometerofen befestigt. Ich bekam zwischen 80° und 120° C Drucke zwischen 1·5 bis 2·8 Atm., ausgehend von 4 bis 5 Atm. Anfangsdruck, doch war die Definition der Enddrucke mangelhaft, da auf der Seite des Hahnes ein Teil des Reaktionsraums aus dem Ofen herausragte und zu Kondensationen von Phenol Anlass gab.

Ich ging daher dazu über, zunächst das Schmittsche Estersalz in der Bombe darzustellen und dieses dann auf seine Dissoziation zu untersuchen, genau wie früher das Salicylat. Es sollten also jetzt die Drucke von unten gemessen werden, und es wird vorausgesetzt, dass die Reaktion umkehrbar ist. Daran ist nach den vorangegangenen Erfahrungen auch nicht weiter zu zweifeln.

Bei der präparativen Herstellung des Estersalzes I (Bezeichnung gemäss der formalen Behandlung in Abschnitt 3) in der Stahlbombe im Ölbad bei 85° C — wie oben — wurde der CO_2-Druck während 8 Stunden auf 6 Atm. reguliert. Dann liess man unter CO_2-Druck abkühlen. Das erhaltene Produkt war rosarot, fest, sehr hygroskopisch und wurde von Wasser rasch unter kräftiger Kohlensäureentwicklung unter Bildung einer braunen Lösung zersetzt. Auf Salzsäurezusatz erhält man noch einmal Kohlensäureentwicklung (aus Carbonat). Von Salicylsäure war das Präparat völlig frei. Das Präparat wurde wegen seiner Empfindlichkeit ohne weitere Reinigung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab: 2·3350 g in Wasser gelöst und mit 0·540 norm. HCl titriert. Verbrauch: 13·85 und 13·90 cm³, entsprechend 96·1% Reinheit.

Diese Reinheit mag für unsere Zwecke genügend sein, da die Verunreinigungen zu dem hohen CO_2-Druck des Estersalzes wohl kaum einen fühlbaren Beitrag liefern können.

Die Apparatur wurde gleich zusammengestellt wie bei der Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke des Natriumsalicylats im Ab-

schnitt 5 A. Das Reaktionsgefäss wurde ungefähr zur Hälfte gefüllt. Da die Reaktionstemperatur nur niedrig war, 80° bis 160° C, wurde die Temperatur des Manometerofens auf 170° C herabgesetzt und das Manometer frisch kalibriert. Die Ergebnisse dieser letzten Versuchsreihe sind sehr überraschend, vgl. Tabelle 6 und Fig. 8.

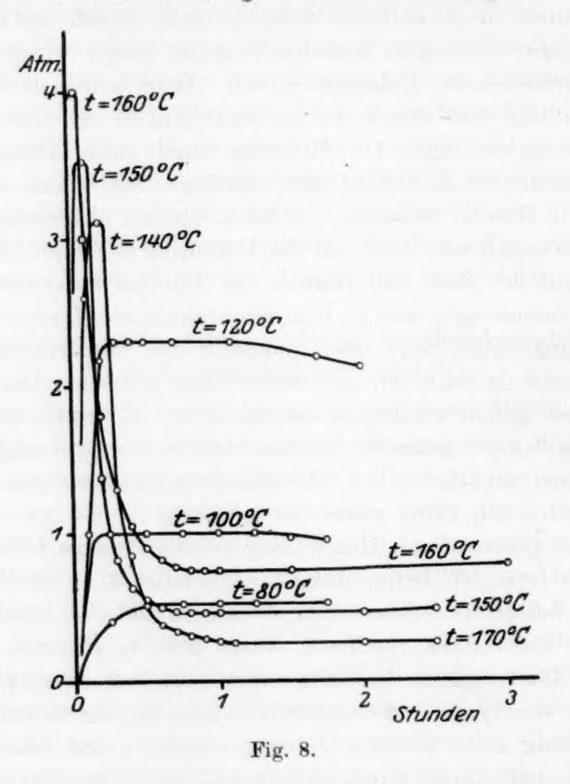


Fig. 8.

Tabelle 6.

I. Versuch. $t = 80°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·25	0·40
0·50	0·52
0·75	0·52
1·00	0·52
1·25	0·52
1·50	0·52
1·75	0·52

II. Versuch. $t = 100°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·25	
0·50	1·0
0·75	1·0
1·00	1·0
1·25	1·0
1·50	0·97
1·75	0·95

Tabelle 6 (Fortsetzung).

III. Versuch. $t = 120°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·1	1·0
0·2	2·18
0·3	2·30
0·4	2·30
0·5	2·30
0·7	2·30
1·1	2·30
1·7	2·20
2·0	2·13

IV. Versuch. $t = 140°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·1	2·60
0·2	3·12
0·3	1·30
0·4	0·85
0·5	0·50
0·6	0·38
0·7	0·33
0·8	0·30
0·9	0·29
1·0	0·26
1·1	0·25
2·0	0·25
2·5	0·25

V. Versuch. $t = 150°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·1	3·53
0·2	1·38
0·3	0·82
0·4	0·65
0·5	0·55
0·6	0·50
0·7	0·47
0·8	0·46
0·9	0·46
1·0	0·46
2·0	0·46
2·5	0·47

VI. Versuch. $t = 160°$ C.

Zeit in Stunden	Druck in Atm.
0·05	4·00
0·1	3·00
0·2	1·80
0·3	1·33
0·4	1·05
0·5	0·90
0·6	0·82
0·7	0·77
0·8	0·75
0·9	0·75
1·0	0·75
1·5	0·75
3·0	0·78

Diskussion von Fig. 8. Man sieht, dass es zwei Gleichgewichte gibt, die sich nacheinander einstellen und auseinander entwickeln, so zwar, dass bei tieferen Temperaturen das erste Gleichgewicht längere Zeit erhalten bleibt, bei höheren aber rasch umschlägt in das zweite Gleichgewicht. Offenbar hat man es mit einer Umwandlung im Bodenkörper zu tun. Wir unterscheiden demgemäss zwischen „Estersalz I“ und „Estersalz II“. Das erstere ist gegenüber dem letzteren metastabil, oder anders ausgedrückt: Estersalz II steht zum Estersalz I im Verhältnis der Monotropie.

Die erhaltenen Kurven unterstützen gewisse in der Literatur (vgl. Abschnitt 1) über die Bildung des Natriumsalicylats erwähnte Umstände. Es ist beobachtet worden, dass der Dissoziationsdruck

des SCHMITTschen Estersalzes ein hoher sein muss, und dass es eine intramolekulare Umlagerung erleiden müsse. In der Tat tritt diese bei Temperaturen zwischen 120° und 140° C deutlich hervor und kündigt sich schon bei 100° C an, kenntlich an der allmählichen Druckabnahme einige Zeit nach der Erreichung des ersten Haltepunktes. Im übrigen sind wir ausserstande, zu den verschiedenen in der Literatur (vgl. Abschnitt 1) geäusserten Hypothesen über die Natur der Zwischenprodukte Stellung zu nehmen. Immerhin bestätigt sich die Vermutung, dass es ausser dem SCHMITTschen Salz noch ein zweites Zwischenprodukt geben müsse. Dieses zweite Zwischenprodukt (*Es* II) dürfte sich bei KOLBES Synthese (gewöhnlicher Druck, höhere Temperatur) allein bilden, da man hier gewöhnlich wohl ausserhalb des Existenzfeldes des SCHMITTschen Salzes (*Es* I) bleiben wird.

Die p, t-Kurve *Es* I (Fig. 7) besteht scheinbar aus zwei Arten. Doch kommt dies nur daher, dass die drei oberen Punkte (zwischen 140° und 160° C) offenbar zu tief liegen, wie man aus den Kurven von Fig. 8 entnehmen kann, da in diesem Temperaturgebiet die Umwandlung in *Es* II zu rasch vor sich geht.

Ein weiterer belangreicher Umstand ist das Verhältnis der p, t-Kurven von Estersalz II (*Es* II auf Fig. 7) zum Salicylat-Phenolatgleichgewicht (S = Gleichgewicht auf Fig. 7 und 5).

Um zu prüfen, ob nach der Umwandlung Salicylat gebildet worden war, wurden die Reaktionsprodukte der Versuche bei 100°, 120°, 140°, 150°, 160° C alle in wenig Wasser aufgelöst, die Lösung angesäuert und stehen gelassen. Das Verhalten ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Reaktionstemperatur in Grad	Auf Wasserzusatz	Auf Säurezusatz	Prüfung auf Salicylsäure
100	Lebhafte CO_2-Entwicklung	mehr CO_2 entwickelt	Nach 2 Tagen Stehen keine Reaktion auf Salicylsäure
120	dasselbe	dasselbe	dasselbe
140	Ruhige Lösung, kein CO_2	keine Reaktion	Nach 2 Tagen Stehen Spuren von Salicylsäure
150	dasselbe	dasselbe	Nach 1 Tage Stehen einige Kristalle von Salicylsäure
160	dasselbe	dasselbe	Nach 1 Tage Stehen gute Ausbeute an Salicylsäure

Im letzten Falle wurde die Ausbeute an Salicylsäure bestimmt und zu 31·5% gefunden. Das Estersalz II hat neue Eigenschaften und ist vom Estersalz I, aber auch vom fertigen Natriumsalicylat, deutlich zu unterscheiden. Aus dem Estersalz II entsteht bei höherer Temperatur allmählich durch eine zweite innere Umlagerung, die nun die *C—C*-Bindung schafft, das Natriumsalicylat. In ULLMANNS Encyklopädie der chemischen Technologie wird die Vorschrift gegeben, den Autoklaven nach dem Druckabfall noch längere Zeit weiter zu erhitzen, um ganz sicher zu sein, dass alles in Natriumsalicylat verwandelt sei. Den nämlichen Erfolg hat man in kürzerer Zeit, wenn man bei höheren Temperaturen arbeitet.

Die Umwandlung des Estersalzes II in Natriumsalicylat vollzieht sich nun aber, was nicht genug hervorgehoben werden kann, ohne Druckabnahme. D. h.: in dem Druckintervall zwischen der *Es* II-Kurve und der *S*-Kurve (Fig. 7) findet keine Einstellung des *S*-Gleichgewichts statt. Von Natriumphenolat und CO_2 ausgehend, kommt man in zwei Staffeln herunter bis zur *Es* II-Kurve; vom Natriumsalicylat ausgehend kommt man hinauf bis zur *S*-Kurve; dazwischen befindet sich ein Gebiet der Reaktionslosigkeit, in welchem sich aus Phenolat + CO_2 das Salicylat nicht bilden kann; dies ist eben jenes Verhalten, das von E. BAUR erstmals angedeutet worden ist[1]). Das Intervall im p, t-Diagramm zwischen der primären Zersetzung des Natriumsalicylats und der Bildung des Estersalzes II gibt daher die Grenzen dieses einseitigen Gleichgewichts an. Innerhalb dieses Intervalls bleibt die Bildung des Natriumsalicylats aus; seine obere Grenze (die *Es* II-Kurve) ist als die verbotene Grenze zu betrachten, unterhalb welcher der Druck nicht auf den für das *S*-Gleichgewicht gültigen Wert herabfallen kann.

Hat man *Es* II synthetisiert und abgewartet, bis sich aus *Es* II Salicylat gebildet hat, so wird man den Druck allmählich — rascher oder langsamer, je nach der Temperatur — sich wieder erheben sehen, indem sich nunmehr das D-Gleichgewicht einstellt, welches (unterhalb des Quintupelpunktes) den letzten und endgültigen stabilen Zustand des Systems darstellt.

---

[1]) Vgl. Fig. 9 der Abhandlung von E. BAUR und ORTHNER, Z. physikal. Chem. 91, 101. 1916.

Zusammenfassung.

1. Es wird die thermische Zersetzung des Natriumsalicylats untersucht und gefunden, dass dieselbe sich in zwei Stufen vollzieht. Oberhalb 140° C entsteht primär Natriumphenolat + CO_2. Dieses Gleichgewicht ist ein einseitiges.

2. Sekundär entsteht aus Natriumsalicylat und Natriumphenolat durch doppelte Umsetzung Dinatriumsalicylat und Phenol. Dieses Gleichgewicht wurde im Intervall von 220° bis 160° C gemessen. Es ist vollständig umkehrbar. Die p, t-Kurve dieses Dreikomponentensystems besitzt einen Knickpunkt bei 190° C und 4·15 Atm.

3. Dieser Punkt ist der Quintupelpunkt des Dreikomponentensystems mit den Phasen Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Natriumphenolat, Lösung, Gas. Unterhalb des Quintupelpunktes ist das System: Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Natriumphenolat, Gas stabil, oberhalb desselben ist Natriumsalicylat, Dinatriumsalicylat, Lösung, Gas stabil.

4. Es wird die Bildung des Natriumsalicylats aus Phenolnatrium und Kohlensäure untersucht und gefunden, dass zwei definierte Zwischenprodukte bestehen: Estersalz I und Estersalz II. Beide besitzen bestimmte Dissoziationsdrucke; Estersalz I ist gegen Estersalz II metastabil.

5. Estersalz II ist gegen Natriumsalicylat metastabil. Aber die Umwandlung ist nicht von Druckabnahme begleitet, da nach 1. eine unmittelbare Bildung von Natriumsalicylat aus Natriumphenolat + CO_2 nicht stattfinden kann.

Natriumsalicylat und Salicylsäure und das einseitige Gleichgewicht.

Von

Emil Baur.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 2. 28.)

1. In der vorangehenden Arbeit von J. A. DAVIES wird die Einseitigkeit eines heterogenen Gleichgewichts nachgewiesen. Man kann bei heterogenen Reaktionen gegen die Triftigkeit eines solchen Nachweises immer einwenden, dass Deckschichtenbildung oder sonstige Änderungen der Oberflächenbeschaffenheit die Rückbildung verhinderten, dass also die Systembedingungen für den Hin- und Rückweg nicht identisch waren.

Demgegenüber möchte ich darauf hinweisen, dass in den Versuchen von DAVIES dieselben Stoffe in demselben Gefäss und Arbeitsgang, sowie in dem nämlichen Temperaturgebiet fünferlei Umwandlungen erfahren. Ausser einer einzigen sind alle anderen glatt umkehrbar. Ich halte es für ganz unwahrscheinlich, dass eine äusserliche Hemmung sich nur gerade bei dieser einen Umwandlung sollte geltend gemacht haben. Wenn gefunden wird, dass die Synthese

$$Na\text{-Phenolat} + CO_2 \rightarrow Na\text{-Salicylat}$$

nicht geht, während mehrere andere unter ganz vergleichbaren Umständen wohl gehen, so muss die Hemmung einen inneren Grund haben.

Ich möchte also glauben, dass der von DAVIES behandelte Fall einseitiger Gleichgewichtseinstellung im heterogenen System, vom Standpunkt experimenteller Kritik aus betrachtet, ein vorzüglich überzeugender sei.

Der Sprung Phenolat—Salicylat ist ein verbotener. Stellen wir die Übergänge durch Energiestufen dar, wie in der Spektroskopie üblich, so erhalten wir ein Diagramm wie Fig. 1, in der die möglichen Übergänge durch Pfeile angegeben sind. Die Sprünge *Ph—Es* I,

Ph—Es II, *S—D* sind umkehrbar. Dagegen ist der Sprung *S—Ph* nicht umkehrbar. Die Rückkehr muss den Umweg über die Kaskade *Ph—Es* I—*Es* II—*S* nehmen.

Diese Besonderheit wirkt sich im *p—t*-Diagramm dahin aus, dass es ein Gebiet *U* gibt, das zwischen den Kurven *Es* II und *S* auf Fig. 2

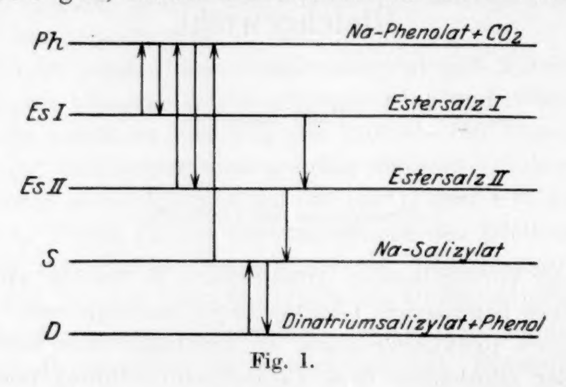


Fig. 1.

liegt, in dem nicht, wie ausserhalb dieses Gebiets, Druckänderungen stattfinden — auf Fig. 2 durch die Pfeile dargestellt —, obwohl in diesem Gebiet ein $n+1$-Phasensystem im Ungleichgewicht sein muss.

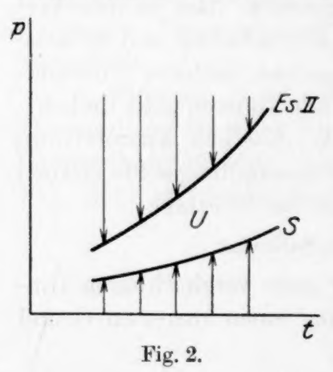


Fig. 2.

Die reaktionslosen Zustände im Felde *U* erinnern an P. Duhems „falsche" Gleichgewichte. Es muss jedoch bemerkt werden, dass Duhem ein anderes Verhältnis im Auge gehabt hat. Er nahm an, es könnte der Fall eintreten, dass eine Reaktion auf eine gewisse Erstreckung zu beiden Seiten des Gleichgewichts unendlich langsam verlaufe und erst jenseits dieses Intervalls beobachtbar ablaufe, ein Verhalten, das, wenn es aufgefunden werden sollte, mit der Theorie von der stationären Beschaffenheit des chemischen Gleichgewichts immer noch zu vereinbaren wäre. Viel verderblicher für diese Theorie sind die einseitigen Gleichgewichte, die von einer Seite her mit irgendeiner endlichen Geschwindigkeit sich richtig einstellen, während ein Gleiches von der anderen Seite her nicht geschieht.

Ein solcher Fall liegt aber vor, soviel ich sehe, im Verhalten des Natriumsalicylats bei seiner thermischen Dissoziation.

2. Einseitige Gleichgewichtseinstellung ist auch bei der thermischen Dissoziation der Salicylsäure als Gas im homogenen System nachgewiesen worden. R. ORTHNER[1]) bekam bei 200° zwischen 0·4 und 1·5 Atm. Dissoziationsgrade von 92 % bis 82 %, und bei Zusatz eines der Dissoziationsprodukte (Phenol oder CO_2) Dissoziationsgrade von 86 % bis 74 %, die ziemlich befriedigend das Massenwirkungsgesetz erfüllten. Indessen waren bei der Berechnung der Versuche gewisse Gangkorrekturen anzubringen, so dass es schon damals als wünschenswert erachtet wurde, mit der Methode der Spiralmanometer die Messungen sowohl nachzuprüfen, als zu erweitern. Ich verdanke Herrn DAVIES einige Bestimmungen, die mit dem in der vorangehenden Abhandlung beschriebenen gläsernen Spiralmanometer ausgeführt worden sind, und teile nachfolgend die Befunde mit, ohne übrigens in eine genaue Beschreibung der Versuchsdurchführung einzutreten.

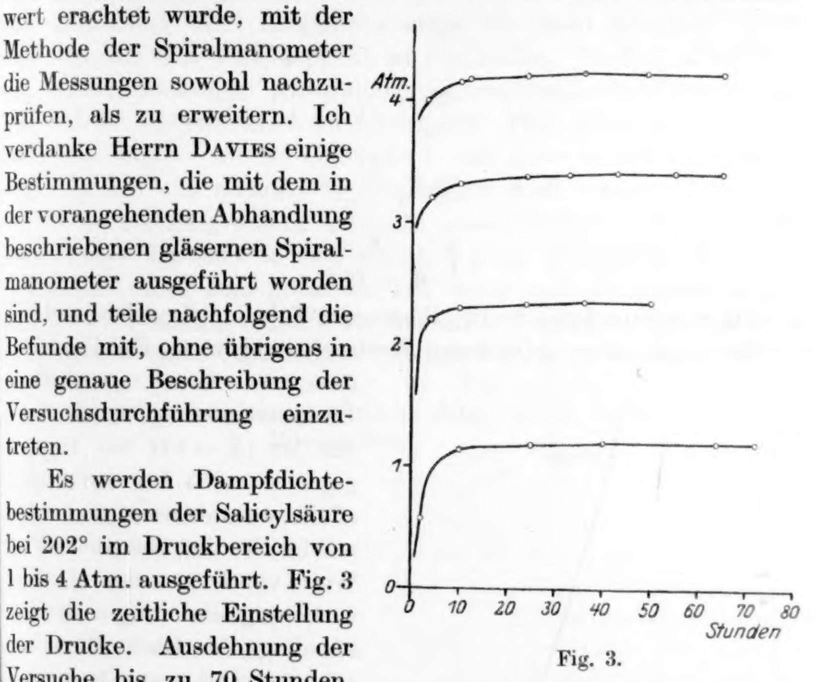


Fig. 3.

Es werden Dampfdichtebestimmungen der Salicylsäure bei 202° im Druckbereich von 1 bis 4 Atm. ausgeführt. Fig. 3 zeigt die zeitliche Einstellung der Drucke. Ausdehnung der Versuche bis zu 70 Stunden. Beobachtung des konstanten Enddrucks bis zu 30 Stunden. Der Enddruck ist ein vollkommen fester, vollkommen gangfreier. Darauf ist natürlich gerade bei einseitigen Gleichgewichten das allergrösste Gewicht zu legen.

Nach beendigter Druckmessung wird das Reaktionsgefäss aufgeschnitten und sein Rauminhalt samt dem des Spiralmanometers durch Auswägen mit Wasser bestimmt. Die folgende Tabelle enthält die Messungen und deren Berechnung.

[1]) R. ORTHNER, Z. physikal. Chem. **93**, 220, 236, 1918.

Eingewogene Salicylsäure in Gramm g	Enddruck in Atm. P	Volumen in Kubikzentimeter v	Scheinbares Molargewicht m	Dissoziationsgrad α	Massenwirkungskonstante K	Mit $K = 681$ ber. α
0·0224	1·20	10·032	71·36	0·935	643·5	0·941
0·0426	2·35	9·933	72·05	0·917	940·1	0·885
0·0654	3·42	10·017	74·48	0·856	709·6	0·856
0·0856	4·24	10·023	78·53	0·759	436·6	0·824
					Mittel: 681	

Es ist:

$$m = \frac{6238 \cdot 475}{76} \cdot \frac{g}{P \cdot v}$$

$$\alpha = \frac{137{\cdot}1}{m} - 1$$

$$K = 76\,P \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K + 76\,P}}.$$

Fig. 4 veranschaulicht die Werte der Tabelle. Zugleich sind die von ORTHNER früher gefundenen Werte eingezeichnet. Es zeigt sich, dass zwar keine quantitative Übereinstimmung erzielt worden ist ($K = 681$ bei DAVIES gegen $K = 255$ bei ORTHNER); allein, was mir wesentlicher erscheint, ist dies, dass auch die α-Werte von DAVIES dem Massenwirkungsgesetz folgen (wobei allerdings der letzte Wert bei 4·2 Atm. stärker aus der Kurve herausfällt). Die höheren Dissoziationen bei ORTHNER könnten auf die angebrachte Gangkorrektur oder auf vorübergehende Überhitzungen oder auf beides zu schieben sein.

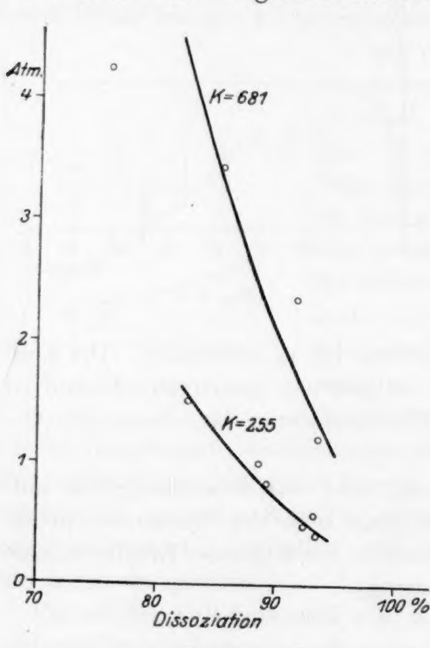


Fig. 4.

Ich behalte mir vor, noch weiteres und vollständigeres Material zur Dissoziation der Salicylsäure später beizubringen.

Wir haben, wie auch ORTHNER, auf mögliche Nebenreaktionen, insbesondere Bildung von Salol, geachtet. Bei der Arbeitstemperatur (202°) ist nur Gas im Reaktionsraum. Nach dem Abkühlen sieht man Tropfen an den Wandungen, die, nachdem das Gefäss aufgebrochen worden ist und Luft zutritt, sofort zu den leichtkenntlichen, spiessigen Krystallen von Phenol erstarren. Offenbar sind die Tropfen unterkühltes Phenol. Wenn das Gefäss mit Wasser ausgespült wird, bleibt eine kleine Menge einer weissen Substanz an den Wänden haften, die sich in Alkohol löst. Indessen konnten wir nicht genügend davon sammeln, um den Schmelzpunkt zu bestimmen. Endlich versuchten wir, in der wässerigen Ausspülung die unzersetzte Salicylsäure mit Eisenchlorid colorimetrisch zu bestimmen. Dies gelang jedoch nicht. Zwar liess sich — wie bei ORTHNER — die Anwesenheit von Salicylsäure an der eintretenden Violettfärbung noch erkennen, aber die Stärke der Färbung war zu schwach. Dieser Befund bedarf noch der Aufklärung. Es sieht so aus, als ob bei der Abkühlung die übrige Salicylsäure doch zum grösseren Teil durch eine Kondensation verschwände. Vorläufig müssen wir uns damit begnügen, dass jedenfalls nach dem Versuch Salicylsäure qualitativ noch zu erkennen ist.

Zürich, Physikal.-Chem. Laborat. d. Eidgen. Techn. Hochschule.
Februar 1928.

Die Reaktion zwischen Brom und Wasserstoff im Licht verschiedener Wellenlängen.

Von

W. Jost.

(Eingegangen am 12. 3. 28.)

Nach Bodenstein und Lütkemeyer[1]) ist die photochemische Bromwasserstoffbildung eine Kettenreaktion, die eingeleitet wird von den durch Lichtabsorption entstandenen Bromatomen. Nun hat die Analyse des Bromabsorptionsspektrums durch Kuhn[2]) ergeben, dass sich an ein Bandengebiet mit einer Konvergenzstelle bei 5107 Å ein Gebiet kontinuierlicher Absorption anschliesst; das bedeutet nach den Anschauungen Francks, dass ein Brommolekül, das Licht von kürzerer Wellenlänge als der Bandenkonvergenzstelle entspricht, absorbiert hat, in ein normales und ein angeregtes Bromatom zerfällt; dagegen geht ein Brommolekül, das Licht im Bandengebiet absorbiert hat, nur in eine höhere Energiestufe über, kann also höchstens nachträglich durch Stoss in Atome zerfallen.

Es war nun interessant festzustellen, was für ein Unterschied in der Reaktion von Brom mit Wasserstoff sich ergibt, wenn man das Gasgemisch einmal mit Licht aus dem Kontinuum, das andere Mal mit Licht aus dem Bandengebiet der Bromabsorption bestrahlt. Im ersten Falle liegen die Verhältnisse so, wie es das Bodenstein-Lütkemeyersche Reaktionsschema verlangt, wir müssen also die normale Reaktion erhalten. Im zweiten Falle braucht das aber nicht so zu sein. Hat ein Brommolekül ein Lichtquant aus dem Bandengebiet absorbiert, so können sich folgende Vorgänge anschliessen:

---

[1]) M. Bodenstein und H. Lütkemeyer, Z. physikal. Chem. **114**, 208. 1925.
[2]) H. Kuhn, Z. Physik **39**, 77. 1926.

1. Das Molekül strahlt die aufgenommene Energie wieder aus; bei den hier in Frage kommenden Drucken kommt das praktisch nicht vor.

2. Das Molekül kann seine Energie durch Stoss zweiter Art abgeben.

3. Das Molekül kann durch Stoss in die Atome dissoziieren, und

4. ist es denkbar, dass das angeregte Brommolekül mit Wasserstoff reagiert.

Wir haben Versuche hierüber ausgeführt und wollen über die vorläufigen Resultate im folgenden berichten.

Ein Gemisch von 160 mm Brom und etwa 600 mm Wasserstoff (bei 18°) befand sich in Röhrchen aus Borosilicatglas von etwa 3 cm^3 Volumen und 6 cm Länge, die mit capillaren Enden versehen waren und in einem Thermostaten bei $\sim$ 170° belichtet wurden. Nach dem Versuch wurde der Inhalt der Röhrchen in Jodkaliumlösung aufgenommen und durch Titration mit $^1/_{30}$ norm. Natriumthiosulfatlösung erst das unverbrauchte Brom und dann, nach Zusatz von Kaliumjodat, der gebildete Bromwasserstoff bestimmt. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe, aus deren Licht einzelne Linien entweder durch einen Monochromator oder, zur Erzielung grosser Intensitäten, durch Farbgläser von Schott ausgesondert wurden. Die absorbierte Energie wurde mit einer Thermosäule gemessen an einem mit Brom gefüllten Rohr von Zimmertemperatur, das in seinen Dimensionen und in seiner Anordnung zur Lampe mit den Versuchsgefässen übereinstimmte. Die Genauigkeit dieser Messungen ist natürlich nicht sehr gross, aber für qualitative Versuche durchaus hinreichend.

Mit dem Monochromator wurden zwei Versuche ausgeführt, bei 436 mμ und bei 546 mμ, während einer Versuchsdauer von 28 bzw. 160 Stunden. Es wurde dabei ein Umsatz von 7·7% bzw. 43·5% des vorhandenen Broms gefunden. Da die in der Zeiteinheit absorbierte Energie beidemal von derselben Grössenordnung war, so ist also die Reaktionsgeschwindigkeit im Kontinuum und im Bandengebiet von gleicher Grössenordnung. Dass dieses Resultat nicht gefälscht war durch einen infolge der langen Versuchsdauer merklichen thermischen Umsatz, liess sich aus der von Bodenstein und Lind[1]) gemessenen Geschwindigkeit der Dunkelreaktion berechnen, wurde aber auch noch unabhängig davon durch einen Parallelversuch im Dunkeln

[1]) M. Bodenstein und S. C. Lind, Z. physikal. Chem. 57, 168. 1906.

kontrolliert. Bei den Versuchen mit Filtern befand sich die Quecksilberlampe in 14·5 cm Entfernung von dem Reaktionsgefäss, parallel zu diesem. Die Filtergläser mussten gekühlt werden und waren daher als Fenster in eine 1 cm dicke, von Wasser durchflossene Zinkküvette eingekittet, deren zweites Fenster aus gewöhnlichem Glas bestand. Für die Reaktion im Kontinuum wurde Blauuviolglas in 1 mm Schichtdicke verwandt, so dass im wesentlichen die Linien bei 436, 405 und 366 mμ wirksam waren. Für die Reaktion im Bandengebiet wählten wir ein Grünglas von Schott (F 16623) in 2 mm und in 4 mm Schichtdicke, das neben den Linien bei 546 und 579 mμ auch noch 33% bzw. 11% der in das Kontinuum der Bromabsorption fallenden, sehr schwachen Linie bei 492 mμ durchlässt. Die Anwesenheit dieser Linie stört nicht, da ihre Intensität nach den Messungen von E. Ladenburg nur etwa $^1/_{40}$ derjenigen der grünen Linie 546 mμ beträgt. Es wurden aber auch noch Versuche ausgeführt unter Benutzung desselben Grünfilters in Kombination mit den Schottschen Gläsern OG I bzw. OG II, die uns anfangs noch nicht zur Verfügung standen, wobei ausschliesslich 546 und 579 mμ bzw. nur 579 mμ durchgelassen wurde, ohne dass sich eine Änderung der Reaktion gegenüber den vorangegangenen Versuchen ergeben hätte.

Rechnet man die Geschwindigkeitskonstanten nach der Gleichung von Bodenstein und Lütkemeyer aus

$$\frac{\Delta [HBr]}{\Delta t} = K \frac{[H_2]\sqrt{J_{\text{abs.}}}}{1 + \frac{1}{10}\frac{[HBr]}{[Br_2]}},$$

so erhält man Zahlenwerte, die für die Reaktion im Bandengebiet und im Kontinuum von derselben Grössenordnung sind. Diese Konstanten sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Die in Anbetracht der rohen Versuchsanordnung hinreichende Konstanz von K lässt vermuten, dass im Bandengebiet die Reaktion nach demselben Schema verläuft wie im Kontinuum, also über Bromatome. Das würde bedeuten, dass bei hinreichend hohen Drucken ein beträchtlicher Bruchteil der durch Licht aus dem Bandengebiet angeregten Brommolekeln durch Stoss in Atome zerfällt. Bei der Anregung sowohl mit 546 mμ, als auch mit 579 mμ, würde die Energie zur Dissoziation in zwei normale Atome ausreichen. Exakte Versuche, die den Reaktionsmechanismus klären sollen, sind im Gang. Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Reaktion bis zu so kleinen Drucken herab, dass die Resonanzfluoreszenz des Broms merkbar wird, muss

Tabelle 1.

Belichtung	Dauer (sec)	$h\nu$/sec cm³	ΔHBr (Mole/cm³)	$K \cdot 10^2$
Grünfilter 2 mm, im wesentlichen 546 und 579 mμ	$1{\cdot}8 \cdot 10^4$	$6{\cdot}45 \cdot 10^{15}$	$5{\cdot}95 \cdot 10^{-6}$	5·5
Grünfilter 4 mm	$2{\cdot}16 \cdot 10^4$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{15}$	$5{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	5·1
Blauviolglas 1 mm, 436, 405, 366 mμ	$6{\cdot}3 \cdot 10^3$	$3{\cdot}1 \cdot 10^{16}$	$7{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	8·6
Grünfilter 2 mm + OG I 2 mm, 546 und 579 mμ	$2{\cdot}89 \cdot 10^4$	$5{\cdot}15 \cdot 10^{15}$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	6·4
Grünfilter 2 mm + OG II 2 mm, 579 mμ	$3{\cdot}5 \cdot 10^4$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{14}$	$2{\cdot}77 \cdot 10^{-6}$	3·3
Dasselbe	$4{\cdot}2 \cdot 10^4$	$9{\cdot}3 \cdot 10^{14}$	$2{\cdot}13 \cdot 10^{-6}$	2·1

eine klare Entscheidung bringen, natürlich unter Berücksichtigung der von BODENSTEIN und JUNG[1]) gefundenen, durch die Rekombination der Bromatome im Dreierstoss bedingten Druckabhängigkeit.

Ausser den oben beschriebenen Versuchen im sichtbaren Spektralgebiet wurden auch Vorversuche mit kurzwelligerem Licht ausgeführt, aus denen wir aber vorläufig noch keine Schlüsse ziehen können, bevor wir die Absorption von HBr und Br_2[2]) gemessen haben. Diese Versuche beanspruchen aus folgendem Grunde ein gewisses Interesse: Die bei der HBr-Bildung geschwindigkeitsbestimmende Reaktion: $Br + H_2 = HBr + H$ tritt bloss bei einem Bruchteil aller Stösse ein, weil dazu eine Aktivierungswärme von 17 500 cal notwendig ist. Belichtet man Br_2 mit 313 mμ, so muss die kinetische Energie der auseinanderfliegenden Br-Atome so gross sein, dass sie bei jedem Stoss mit H_2 reagieren müssten, falls ihre kinetische Energie als Aktivierungswärme in Frage kommt (es könnte ja auch sein, dass die Aktivierungswärme als Schwingungsenergie des H_2-Moleküls vorhanden sein muss). Da bei grossen H_2-Konzentrationen ein primär entstandenes Br-Atom

[1]) M. BODENSTEIN, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 1926. S. 104. [2]) Ausser mit der Bromwasserstoffbildung hat man hier ja auch schon mit der Photolyse des HBr zu rechnen. COEHN und STUCKART, Z. physikal. Chem. **91**, 722. 1916 konnten in Versuchen, die allerdings für unsere Zwecke keine Schlüsse zulassen, zeigen, dass in einem mit der Hg-Lampe belichteten Gemisch von $Br_2 + H_2$ (oder auch in HBr) allmählich die Zersetzung der Bildung von HBr Platz macht, in dem Masse, als man die kurzwelligen Strahlen herausfiltert.

seinen ersten Zusammenstoss im allgemeinen mit einem H_2-Molekül erleiden wird, so müsste schon bei Zimmertemperatur eine Reaktion mit einer Quantenausbeute der Grössenordnung 1 auftreten. Entgegen den Angaben von PESKOV[1]) scheinen indessen die Absorptionsverhältnisse so ungünstig zu sein, dass die Messung auf ausserordentliche Schwierigkeiten stösst.

Herrn Prof. BODENSTEIN bin ich für die Überlassung von Institutsmitteln und für sein stetes Interesse an der Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet.

[1]) PESKOV, J. physic. Chem. **21**, 382. 1917.

Berlin, Physikal.-Chem. Institut der Universität.

Über die Säuredissoziation von Aquoionen. II.

Von

J. N. Brönsted und Kirsten Volqvartz.

(Aus dem physikal.-chem. Laboratorium d. technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 3. 28.)

I. Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) ist über die Säuredissoziationskonstante des Hexaquochromiions und ihre Konzentrationsabhängigkeit bei 15° berichtet worden. Wir haben in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen über eine Reihe von anderen dreiwertigen Aquokationensäuren von ähnlicher chemischer Struktur ausgedehnt. Die Untersuchung bezieht sich auf folgende Ionen:

1. $\left[Co \begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_5 \end{matrix}\right]^{+++}$ das Aquopentamminkobaltiion (Roseoion).
2. $\left[Co \begin{matrix} (H_2O)_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right]^{+++}$ das Diaquotetramminkobaltiion.
3. $\left[Co \begin{matrix} (H_2O)_3 \\ (NH_3)_3 \end{matrix}\right]^{+++}$ das Triaquotriamminkobaltiion.
4. $\left[Co \begin{matrix} (H_2O)_4 \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right]^{+++}$ das Tetraquodiamminkobaltiion.
5. $\left[Rh \begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_5 \end{matrix}\right]^{+++}$ das Aquopentamminrhodiumion.
6. $[Al(H_2O)_6]^{+++}$ das Hexaquoaluminiumion.
7. $[Cr(H_2O)_6]^{+++}$ das Hexaquochromiion.
8. $[Fe(H_2O)_6]^{+++}$ das Haxaquoferriion.

Die angeführten Formeln sind für die fünf erstgenannten Ionen und für das Chromiion als sichergestellt zu betrachten. Entsprechende Beweise für die Existenz der *Al*- und *Fe*-Ionen als Hexahydrate in Lösung sind gewiss noch nicht erbracht worden, es liegen aber doch

[1]) Brönsted und King, Z. physikal. Chem. **130**, 699. 1927.

verschiedene Tatsachen vor, die die angegebenen Formeln wahrscheinlich machen. Lösungen von Aluminium- und Ferrisalzen sind ja denjenigen der blauvioletten Chromisalze in vielen Hinsichten sehr ähnlich. Es soll hier speziell genannt werden, dass das Oxalodinitrodiamminkobaltiion mit allen den genannten Ionen zu Salzen analoger Zusammensetzung:

$$[Co(NH_3)_6]\left[Co\begin{matrix}C_2O_4\\(NO_2)_2\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]_3$$

usw. zusammentritt, welche alle sehr schwer löslich sind, sechs Krystallwassermoleküle enthalten und mikroskopisch die gleiche Krystallstruktur aufweisen.

Die Säurenatur der Ionen ist allgemein durch die Tendenz charakterisiert, die sie zur Entbindung eines Wasserstoffkerns oder Protons, z. B. nach dem Schema:

$$\underset{\text{(Säure)}}{\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{+++}} \rightleftarrows \underset{\text{(Base)}}{\left[Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{++}} + H^+$$

besitzen. Weil der entbundene Wasserstoffkern als solcher nicht existiert, sondern in wässeriger Lösung in das Ion H_3O^+ umgewandelt wird, ist das in wässeriger Lösung auftretende stöchiometrische Gleichgewicht als doppeltes Säure-Basengleichgewicht:

$$\underset{\text{(Säure}_1)}{\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{+++}} + \underset{\text{(Base}_2)}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{(Base}_1)}{\left[Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{++}} + \underset{\text{(Säure}_2)}{H_3O^+}$$

aufzufassen. Durch die Lage dieses Gleichgewichts ist die Stärke der Säure bestimmt.

Als Faktoren allgemeiner Bedeutung für die Säurestärke dürfen genannt werden: 1. Die elektrische Ladung der Säure. 2. Die Zahl der abspaltbaren Protone, oder was mit einer alten ungeeigneten Bezeichnung die Basizität genannt wird. In den hier betrachteten Säuren ist die Ladung unveränderlich = drei, die Wasserstoffkernzahl (Basizität) aber variiert von zwei in dem Roseoion bis zwölf in dem Hexaquoion. Dementsprechend steigt die Acidität der Säuren in demselben Sinne. Weit stärker ist aber die Wirkung individueller Faktoren. Es ist eine Aufgabe fortgesetzten Studiums, diese Variationen zahlenmässig zu erklären, in welcher Hinsicht wohl in erster Linie die Grösse

des Ions oder der Abstand des abzubindenden Protons vom Zentralatom sich als massgebend herausstellen wird.

Neben der Bestimmung und dem Vergleich der Säurestärken der erwähnten dreiwertigen Kationensäuren ist es der Zweck der vorliegenden Arbeit, auch die Konzentrationsabhängigkeit der Dissoziationskonstante K zu ermitteln. Hinsichtlich des dazu verknüpften theoretischen Gesichtspunkts sei auf die erste Arbeit und Kapitel V der vorliegenden verwiesen.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Ionensäuren ist die für elektrisch neutrale Säuremoleküle allgemein angewandte Methode der elektrischen Leitfähigkeit unanwendbar oder jedenfalls meistens ungeeignet, da die durch Säuredissoziation entstandene Leitfähigkeit derjenigen dem vorhandenen Salze gegenüber gewöhnlich klein ist. Nur bei verhältnismässig starken Ionensäuren ist die Methode anwendbar. Viele andere Wege sind zwar prinzipiell zugänglich, versagen aber vielfach auf Grund der geringen Stabilität der zu untersuchenden Ionensäuren. Die Instabilität steigt allgemein mit abnehmender Acidität der Lösung, und die Anwendung der sonst guten Dienst leistenden Pufferlösungen ist nur in beschränkter Weise möglich.

Als mehr oder weniger anwendbar in den vorliegenden Fällen zeigten sich folgende Methoden:

1. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe der katalytischen Diazoessigestermethode[1]).

2. Bestimmung der Löslichkeit von Salzen der in Rede stehenden Kationen in Lösungen verschiedener Acidität.

3. Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe der Zersetzungsgeschwindigkeit von Nitratoaquotetraminkobaltisalzen.

In der ersten und dritten dieser Methode handelt es sich um Messung der Wasserstoffionenkonzentrationen in reiner Salzlösung, und es ist daher auf die Reinheit — d. h. Säurefreiheit — der Salze sorgfältig zu achten.

In allen Fällen ist auf die Salzempfindlichkeit des Gleichgewichts und den „Salzfehler" der Messmethode Rücksicht zu nehmen. Diese Faktoren sind besonders gross in Fällen, wo, wie hier, hochwertige Ionen eingehen. Man kann wohl sagen, dass alle Prinzipien, die derartigen Messungen in der klassischen physikalischen Chemie der Lö-

[1]) Andere empfindliche und in verschiedenen Hinsichten mehr geeignete katalytische Methoden zur Bestimmung von Wasserstoffionenkonzentrationen werden z. B. in unserem Laboratorium ausgearbeitet.

sungen zugrunde gelegt worden sind, vom neueren Standpunkt des Salzeffekts und der interionischen Kräfte eine tiefgehende Revision bedürfen, wenn um mehr als eine schätzungsmässige Ermittelung der einschlägigen Grösse die Rede ist. In der statischen Methode der EMK, der Colorimetrie der Löslichkeitsbeeinflussung usw. ist es immer die Frage von Aktivitätskoeffizienten, in den kinetischen Methoden kommt auch der kinetische Salzeffekt ins Spiel. Ausserhalb der sehr verdünnten Gebiete sind die Gesetze aller Wirkungen aber vorläufig rein empirisch festzustellen. Wenn es sich z. B. um Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung handelt, haben wir eine EMK, eine Farbintensität, eine Löslichkeit, eine katalytische Reaktionsgeschwindigkeit usw. mit derselben Eigenschaft in einer Lösung zu vergleichen, deren Wasserstoffionenkonzentration bekannt ist, und die der zu untersuchenden Lösung möglichst ähnlich ist. In der Herstellung einer solchen mag oftmals die eigentliche Schwierigkeit bestehen.

Wir sollen im folgenden Beispiele einer Behandlung der Frage von dem hier geschilderten Standpunkte begegnen.

II. Bestimmung der Dissoziationskonstanten mit der Diazoessigestermethode.

Die katalytische Diazoessigesterzersetzung gehört zu den Reaktionen, deren Geschwindigkeit in ausgesprochener Weise von Salzen beeinflusst wird. Man kann daher auf die Wasserstoffionenkonzentration in salzhaltiger Lösung auf Grund dieser Methode nur dann schliessen, wenn diese Wirkung empirisch festgestellt ist.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde für die Geschwindigkeitskonstante bei 15° der Ausdruck

$$k_c = 13{\cdot}6\,(1 + 1{\cdot}47\,c) \qquad (1)$$

aufgestellt, wo c die Konzentration zugesetzten Natrium- und Ammoniumperchlorats bedeutet. Die Wirkung ist also linear wie die Geschwindigkeitstheorie verlangt und stark positiv. In der vorliegenden Arbeit haben wir für die Wirkung des Roseoperchlorats den folgenden Ausdruck gültig gefunden:

$$k_c = 13{\cdot}6\,(1 + 1{\cdot}37\,c), \qquad (2)$$

wo c die Äquivalentkonzentration des Roseosalzes bedeutet. Dass (1) und (2) nur wenig — möglicherweise innerhalb der Versuchsfehlergrenze — voneinander abweichen, bedeutet, dass die Natur des Kat-

[1]) Brönsted und Duus, Z. physikal. Chem. 117, 299. 1925.

ions bei der Salzwirkung untergeordnet ist, was mit dem Prinzip der spezifischen Ioneninteraktion übereinstimmt. Wir wollen daher Ausdruck (2) auch für Perchlorate anderer dreiwertigen Kationen anwenden. Die Daten, auf welche der Ausdruck beruht, werden unten mitgeteilt.

Es wurde in unseren Versuchen nach der Diazoessigestermethode dasselbe Verfahren benutzt wie in den früheren Arbeiten, und auch die Versuchstemperatur war 15° wie vorher.

1. Das Roseokobaltion.

Das Roseoion wurde als Perchlorat angewandt, dessen Anion mit Diazoessigester keine Nebenreaktion gibt. Das Salz wurde aus reinem Oxalat[1]) mit Überchlorsäure dargestellt und mit Überchlorsäure und dann Natriumperchlorat umgefällt. Die letzte Operation veränderte seine Acidität nicht, und es war somit als säurefrei zu betrachten

In den Versuchen, die wir zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Roseoions ausgeführt haben, ist auch die primäre Salzwirkung leicht zu berechnen, wenn wir von der genügend erfüllten Voraussetzung ausgehen, dass in Roseosalzlösungen der benutzten Konzentration (0·01 bis 0·05 mol.) die primäre Salzwirkung und die Aktivitätskoeffizienten durch Hinzufügung von starker Säure der Konzentration 0·001 mol. nur unwesentlich beeinflusst werden. Aus zwei Versuchen, einem mit und einem ohne Zugabe dieser Säuremenge, berechnen sich dann gleichzeitig die kinetische Salzwirkung und die Dissoziationskonstante für jede Roseosalzkonzentration in folgender Weise:

Anwendung des klassischen Massenwirkungsgesetzes, die unter den hier präzisierten Bedingungen (praktisch konstanter Salzkonzentration) erlaubt ist, liefert für die Dissoziation:

$$\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{+++} \rightleftarrows \left[Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{++} + H^+$$

die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{c_{H^+}y}{m-y} = \frac{c'_{H^+}y'}{m-y'} = K, \tag{3}$$

wo c_{H^+} Wasserstoffionen-, y Hydroxoionenkonzentration in den reinen Roseosalzlösungen, c'_{H^+} und y' die entsprechenden Grössen nach Zusatz

[1]) Jörgensen, Z. anorgan. Chem. 17, 461. 1898.

von Säure, m die Roseoionenmolarität und K die konzentrationsabhängige Konzentrationsmassenwirkungskonstante bedeuten.

Da für die zu vergleichenden Lösungen der gleiche Salzeffekt vorausgesetzt ist, so gilt für das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante in den beiden Versuchen:

$$\frac{k}{k'} = \frac{c_{H^+}}{c'_{H^+}}. \tag{4}$$

Ferner ist:

$$c_{H^+} = y \quad \text{und} \quad c'_{H^+} = 0{\cdot}001 + y'. \tag{5}$$

Aus den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten, für welche der Versuch in allen Fällen vollständige Konstanz nach dem monomolekularen Schema ergibt, berechnet sich dann aus den Gleichungen (3) bis (5) die molare Konstante $\frac{k}{c_{H^+}}$ in ihrer Abhängigkeit von der Salzkonzentration.

Tabelle 1. **Katalysekonstanten in Roseoperchloratlösungen mit und ohne Überchlorsäure.** $t = 15°$.

Präparat	m	$HClO_4$	k und k'	y und y'	c_{H^+} und c'_{H^+}	$\frac{k}{c_{H^+}}$
Roseo O	0·01	0	0·001193	$83{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$8{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$	14·3
„	0·01	0·001	0·0144	$6{\cdot}97 \cdot 10^{-6}$	0·001007	
Roseo Q	0·015	0	0·001444	$9{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$	$9{\cdot}83 \cdot 10^{-5}$	14·7
„	0·015	0·001	0·01485	$9{\cdot}62 \cdot 10^{-6}$	0·001010	
Roseo O	0·025	0	0·00175	$1{\cdot}172 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}172 \cdot 10^{-4}$	14·9
„	0·025	0·001	0·0151	$1{\cdot}37 \cdot 10^{-5}$	0·001014	
Roseo Q	0·035	0	0·00208	$1{\cdot}318 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}318 \cdot 10^{-4}$	15·8
„	0·035	0·001	0·01605	$1{\cdot}73 \cdot 10^{-5}$	0·001017	
Roseo O	0·050	0	0·002355	$1{\cdot}485 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}485 \cdot 10^{-4}$	15·9
„	0·050	0·001	0·0162	$2{\cdot}18 \cdot 10^{-5}$	0·001022	

Die in der letzten Kolonne angeführten Werte für $\frac{k}{c_{H^+}}$, zugleich mit dem in den früheren Arbeiten gefundenen (und in dieser Arbeit durch mehrere Versuche verifizierten) Wert der molaren Katalysenkonstante für salzfreie Lösung 13·6 sind durch die schon angeführte Gleichung (2):

$$\frac{k}{c_{H^+}} = 13{\cdot}6 + 56\,m = 13{\cdot}6\,(1 + 4{\cdot}1\,m)$$

ziemlich genau wiedergegeben.

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich nun allgemein die Wasserstoffionenkonzentration aus der Geschwindigkeitskonstante k bestimmen. Aus m, y und c_{H^+} berechnen wir schliesslich die Dissoziationskonstante nach Gleichung (3). In der Tabelle 2, die die Daten enthält, ist auch $\sqrt{\mu}$, die Quadratwurzel der Ionenstärke angeführt.

Tabelle 2. Dissoziationskonstante K des Roseoions, nach der Diazoessigestermethode bei 15° C.

m	$\sqrt{\mu}$	$K_c \cdot 10^7$	$7 + \log K_c$
0·010	0·245	7·00	0·845
0·015	0·300	6·48	0·812
0·025	0·387	5·52	0·742
0·035	0·458	4·98	0·697
0·050	0·548	4·42	0·646

Die starke Konzentrationsänderung von K ist mit der Theorie in Übereinstimmung. Diskussion der Daten wird aber erst in Kapitel V gefunden werden.

2. Das Roseorhodiumion.

Das Perchlorat von diesem, dem Roseokobaltion sehr ähnlichem Ion wurde aus einem vorhandenen Präparat des Chloropentaminrhodiumchlorids hergestellt, indem das letztere nach JÖRGENSEN[1]) in Hydroxopentaminsalz übergeführt wurde, aus welchem durch Zusatz von Überchlorsäure und Umfällung das schwerlösliche Aquopentamminrhodiumperchlorat leicht in reinem Zustand erhalten werden kann.

Es wurde eine 0·01 und 0·02 mol. Lösung des Salzes der katalytischen Analyse unterworfen und aus den Geschwindigkeitskonstanten c_{H^+} und K wie im vorigen Falle ermittelt.

Tabelle 3. Katalysenkonstante und Dissoziationskonstante des Roseorhodiumions bei 15°.

m	k		c_{H^+}	y	$10^7 K$	$7 + \log K$	$\sqrt{\mu}$
0·02	0·001289	131	0·0000888	0·0000888	3·96	0·598	0·346
0·02	0·001324						
0·01	0·001036	103	0·0000730	0·0000730	5·36	0·729	0·245
0·01	0·001029						

1) JÖRGENSEN, J. pr. Chem. [2] 34, 394. 1886.

Das Roseorhodiumion ist somit eine etwa 25% schwächere Säure als das entsprechende Kobaltion. K zeigt die erwartete Konzentrationsabhängigkeit.

3. Das Aluminiumion.

Die meisten Aluminiumsalze sind nicht in demselben reinen und wohldefinierten Zustand wie die im vorigen beschriebenen schwerlöslichen Perchlorate der Metallammoniakkationen zu erhalten. Es liess sich leicht nachweisen, dass das zur Verfügung stehende „reine“ Aluminiumchlorid nicht die stöchiometrisch richtige Acidität besass, sondern ein wenig basisch war, d. h. vermutlich etwas Hydroxosalz $(Al(H_2O)_5OH)Cl_2$ enthielt. Um die Säurekonstante unter diesen Verhältnissen zu bestimmen, wurde dann folgendermassen vorgegangen.

Zunächst wurde eine aus dem vorliegenden Präparat dargestellte 0·1 mol. $AlCl_3$-Lösung mit ganz neutralem Silberperchlorat[1]) in eine $Al(ClO_4)_3$-Lösung übergeführt. Diese Lösung wurde dann in der Konzentration 0·02 mol. in der Anwesenheit verschiedener kleiner $HClO_4$-Konzentrationen katalytisch analysiert. Hierdurch wird es möglich, den Gehalt an basischer Unreinheit und die Dissoziationskonstante zu bestimmen, wie aus folgender Rechnung hervorgeht:

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes — die für die hier betrachteten Salzlösungen angenähert konstante Zusammensetzung erlaubt ist — liefert:

$$K = \frac{c_{H^+} y}{m - y} = \frac{c_{H^+}(c_{H^+} - C_{H^+} + x)}{m - (c_{H^+} - C_{H^+} + x)}$$

oder, weil die Nenner hier praktisch konstant, gleich 0·0195, ist:

$$c_{H^+} - C_{H^+} + x = 0{\cdot}0195\, K_c \cdot \frac{1}{c_{H^+}}, \tag{6}$$

wo c_{H^+} und y die Wasserstoff- bzw. Hydroxoionenkonzentration, C_{H^+} die Konzentration der zugesetzten $HClO_4$, x die Konzentration des vom Präparat herrührenden Hydroxoions und m die stöchiometrische Molarität des Al-Salzes bedeuten. Gleichung (6) ist die Gleichung einer Geraden mit $\frac{1}{c_{H^+}}$ als Abszisse und $c_{H^+} - C_{H^+}$ als Ordinate. Die Neigung derselben ist 0·0195 K_c und die Grösse x ist der negative Wert des an der Ordinatenachse zwischen Anfangspunkt und Schnittpunkt

[1]) Eine neutrale Lösung von Silberperchlorat, die vielfach in dieser Arbeit zur Verwendung kam, wurde aus frisch gefälltem Silberoxyd und Überchlorsäure unter Durchleitung von kohlensäurefreier Luft bis Neutralfärbung von Bromthymolblau hergestellt.

mit der Geraden abgeschnittenen Ordinatenstücks. Es sollte also möglich sein, in dieser Weise aus den Geschwindigkeitsmessungen K zu bestimmen.

Die Ergebnisse der katalytischen Versuche waren die folgenden:

Tabelle 4. **Katalysenkonstante in Aluminiumperchloratlösungen.** $t = 15°$.

Präparat	m	C_{H^+}	k_c	c_{H^+}	$\frac{1}{c_{H^+}}$	$c_{H^+} - C_{H^+}$
A	0·02	0·0000	0·00325	0·000221	4530	0·000221
A	0·02	0·0002	0·00414	0·000282	3550	0·0000816
B	0·02	0·0000	0·00318	0·000216	4650	0·000216
B	0·02	0·0004	0·00570	0·000389	2570	−0·000011
B	0·02	0·0003	0·00491	0·000333	3000	0·000033
B	0·02	0·0002	0·00412	0·000280	3070	0·000080

Zur Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration aus der Geschwindigkeitskonstante k wurde Formel (2) benutzt. Bei graphischer Darstellung der Daten der beiden letzten Kolonnen ergibt sich tatsächlich eine Gerade, aus deren Konstanten nach Gleichung (6) die Werte:

$$K = 5{\cdot}50 \cdot 10^{-6} \quad x = 3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$$

sich berechnen. Vergleich von x und m zeigt, dass das Molaritätsprozent des benutzten Aluminiumchloridpräparats an Hydroxosalz 1·5 ist, was natürlich einen beträchtlichen Einfluss auf die Wasserstoffionenkonzentration ausübt. Es liegt in der Natur der Sache, dass x nicht mit grosser Genauigkeit bestimmt worden ist, und der gefundene Wert von K ist auch etwas unsicher.

Einige weitere Versuche mit verdünnteren $Al(ClO_4)_3$-Lösungen, in welchen die Bedeutung des Hydroxogehalts geringer ist, wurden angestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 5. **Katalysenkonstante und Dissoziationskonstante in Aluminiumperchloratlösungen.** $t = 15°$.

Präparat	m	k	c_{H^+}	y	$10^6 \cdot K_c$
A	0·005	0·00179	0·000129	0·000204	5·48
A	0·01	0·00238	0·000168	0·000318	5·53

y wurde, dem obigen Resultate entsprechend, als $y = c_{H^+} + \frac{1{\cdot}5}{100} m$ berechnet. Für die Dissoziationskonstante haben wir somit bei drei verschiedenen Molaritäten des Aluminiumsalzes:

Tabelle 6.
Dissoziationskonstante des Aluminiumions bei 15°.

m	K_c
0·005	$5{\cdot}48 \cdot 10^{-6}$
0·01	$5{\cdot}53 \cdot 10^{-6}$
0·02	$5{\cdot}50 \cdot 10^{-6}$
	Mittel: $5{\cdot}50 \cdot 10^{-6}$

Die sonst vorhandene Abnahme von K mit steigender Konzentration ist hier nicht gefunden, was aus der ungenügenden Genauigkeit der Daten erklärt werden muss. Es wird daher sicher am besten sein, den Wert $5{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$ für $m = 0{\cdot}02$ festzuhalten und eine Konzentrationsabhängigkeit der Konstante anzunehmen, die mit der bei analogen Salzen gefundenen übereinstimmt.

III. Bestimmung der Dissoziationskonstante durch Löslichkeitsmessungen.

Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes wird von der Acidität des Lösungsmittels abhängig sein, wenn wie im vorliegenden Falle eins der Ionen des Salzes von saurem oder basischem Charakter ist. Wenn es möglich ist, die hier auftretende grosse und vom Salztypus abhängige Salzwirkung zu eliminieren, lässt sich auf solche Löslichkeitsdaten eine Methode zur Berechnung der Dissoziationskonstanten basieren.

Als schwerlösliche Salze wurden in dieser Untersuchung die Oxalodinitrodiaminkobaltiate, z. B. das Roseosalz:

$$\left[Co \begin{matrix} H_2O \\ (NH_3)_5 \end{matrix}\right] \left[Co\,C_2O_4 \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right]_3$$

benutzt. Wenn Salze dieses Typus in verdünnter Säure und in Natriumacetat oder Acetatpuffer von gleicher Ionenkonzentration gelöst werden, so lassen sich aus den Daten die Säurekonstanten berechnen, falls gleichzeitig die Salzeffekte mit Hilfe entsprechender Daten für das Luteosalz:

$$[Co\,(NH_3)_6] \left[Co\,C_2O_4 \begin{matrix} (NO_2)_2 \\ \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right]_3,$$

bei dem kein Aciditätseffekt vorhanden sein kann, eliminiert werden.

In der Berechnung aus den Löslichkeitsdaten werden folgende Bezeichnungen benutzt:

s_1 = Löslichkeit des Roseosalzes (RA_3) in der Säurelösung.
s_2 = „ „ „ „ „ Acetatlösung.
s' = „ „ Luteosalzes (LuA_3) „ „ Säurelösung.
s'' = „ „ „ „ „ „ Acetatlösung.
r = Roseoionenkonzentration in der Acetatlösung.
y = Hydroxoionenkonzentration in der Acetatlösung.
C_{E^-} = Stöchiometrische Konzentration des Acetats im Puffer.
C_{EH} = „ „ der Essigsäure im Puffer.
c_{E^-} = Konzentration des Acetations in der gesättigten Lösung.
c_{EH} = „ der Essigsäure „ „ „ „
$f_{R(\mathrm{I})}$ = Aktivitätskoeffizient des Roseoions in der Säure.
$f_{L(\mathrm{I})}$ = „ „ Luteoions „ „ „
$f_{R(\mathrm{II})}$ = „ „ Roseoions „ dem Puffer.
$f_{L(\mathrm{II})}$ = „ „ Luteoions „ „ „
K = Konzentrationsdissoziationskonstante des Roseoions.
K_{EH} = „ der Essigsäure.

In der mit dem schwerlöslichen Salz gesättigten Pufferlösung wird sich folgendes Gleichgewicht einstellen:

$$R^{+++} + E^- \rightleftarrows Y^{++} + EH,$$

wo R^{+++} das Roseoion und Y^{++} das Hydroxoion bedeuten. Die Gleichgewichtsbedingung ist:

$$K = K_{EH} \cdot \frac{r \cdot c_{E^-}}{y \cdot c_{EH}}. \tag{7}$$

Da:

$$y = s_2 - r, \quad c_{E^-} = C_{E^-} + y, \quad c_{EH} = C_{EH} - y,$$

ist K aus K_{EH} bestimmbar, wenn r durch die Löslichkeitsbestimmung ermittelt worden ist. Die Berechnung dieser Grösse geschieht in folgender Weise: Nach dem Prinzip des Löslichkeitsprodukts eines Salzes des Typus RA_3 haben wir für das Roseosalz, wenn das dreiwertige Ion in der Säurelösung als nichtdissoziiert betrachtet werden kann:

$$s_1^4 f_{R(\mathrm{I})} f^3_{A(\mathrm{I})} = r s_2^3 f_{R(\mathrm{II})} f^3_{A(\mathrm{II})},$$

und für das Luteosalz:

$$s'^4 f_{L(\mathrm{I})} f^3_{A(\mathrm{I})} = s''^4 f_{L(\mathrm{II})} f^3_{A(\mathrm{II})}.$$

Setzen wir nun $f_R = f_L$, was sicherlich mit grosser Annäherung richtig ist, so ergibt sich:

$$r = s_2 \left(\frac{s_1}{s_2} \cdot \frac{s''}{s'}\right)^4. \tag{8}$$

Alle in Gleichung (7) eingehenden Grössen sind somit durch die vier Löslichkeitswerte bestimmt und die Berechnung von K, ausgedrückt durch K_{EH}, ist möglich. Beide Grössen sind ja Konzentrationsmassenwirkungskonstanten und daher von dem Salzgehalt der Lösung abhängig. Unsere Gleichungen erlauben uns, aus dem Wert der Konstante für Essigsäure in einer gegebenen Lösung den Wert der Konstante K für dieselbe Lösung zu berechnen.

Die Salzempfindlichkeit der Essigsäure (oder anderer schwacher Säuren, die in gleicher Weise benutzt werden können) ist nicht mit grosser Genauigkeit bekannt, indem verschiedene neuere Resultate nicht ganz miteinander übereinstimmen[1]). Eine theoretische Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit mit Hilfe der bekannten Konzentrationsgesetze der Aktivitätskoeffizienten der Ionen kann doch mit genügender Annäherung durchgeführt werden. In dieser Hinsicht ist es von Interesse, dass die Dissoziationskonstante einer schwachen Säure des Essigsäuretypus (d. h. mit ungeladenem Säuremolekül) in einem bedeutenden Salzgebiet linear mit der Quadratwurzel der Konzentration des mono-monovalenten Lösungsmittels zu variieren scheint. Schreiben wir nämlich für den Aktivitätskoeffizienten der Ionen[2]):

$$-\log f_1 = 0{\cdot}5\sqrt{m} - 0{\cdot}5\, m$$

und für den Aktivitätskoeffizienten des Säuremoleküls

$$\log f_0 = 0{\cdot}2 \text{ mol.},$$

was eine 5%ige Aussalzung des Nichtelektrolyts in 0·1 mol. Salzlösung entspricht, so ergibt sich:

$$-\log \frac{f_1^2}{f_0} = \sqrt{m} - 0{\cdot}8\, m$$

was bis $m = 0{\cdot}05$ mol. genau mit der Gleichung:

$$\frac{f_0}{f_1^2} = 1 + 2{\cdot}36\sqrt{m} \tag{9}$$

übereinstimmt. Wenn wir die obigen, jedenfalls annähernd zutreffenden Annahmen über die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten machen, finden wir somit eine lineare Änderung des Aktivitätsfaktors $\frac{f_0}{f_1^2}$, und daher auch der Dissoziationskonstante mit $\sqrt{m}$.

---

[1]) Schreiner, Z. anorgan. Chem. **115**, 181. 1921. Mac Innes, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2068. 1926. [2]) Vgl. Brönsted, Trans. Faraday Soc. **23**, 416. 1927.

Auf Grund dieser Formel und der vorliegenden Bestimmungen lässt sich für Essigsäure als wahrscheinlichster Ausdruck:

$$K_{EH} = K_0 \frac{f_0}{f_1^2} = 1{\cdot}78 \cdot 10^{-5} (1 + 2{\cdot}36 \sqrt{m}) \qquad (10)$$

ableiten, ein Ausdruck, der unseren weiteren Berechnungen zugrunde gelegt worden ist.

In den Fällen, wo statt Acetat-, Formiatlösungen als Lösungsmittel zur Anwendung kamen, wurde dieselbe Konzentrationsabhängigkeit der Konstante angenommen. Der Ausdruck:

$$K_{FH} = 1{\cdot}8 (1 + 2{\cdot}36 \sqrt{m}) \cdot 10^{-4}$$

scheint den experimentellen Wert gut wiederzugeben.

Über die benutzten schwerlöslichen Oxalodinitrodiamminkobaltiate müssen ein paar Worte gesagt werden. Während stufenweise Substition von Ammoniak durch Wassermoleküle in den dreiwertigen Kationenammoniakkomplexen gewöhnlich zu stets leichtlöslicheren Verbindungen führt, so dass die typischen Fällungsreaktionen des Hexaminions mit starken Säuren schon beim Diaquoion und noch mehr beim Triaquoion nur schwierig hervorgebracht werden können, so begegnet uns im Falle der Oxalodinitrodiaminkobaltiate das eigentümliche Verhalten, dass nicht nur die Luteo- und Roseo-, sondern auch die übrigen Aquoammoniak-, ja sogar die Hexaquosalze des Chromi-, Aluminium- und Ferriions alle sehr schwer löslich sind. Sie fallen durch Zusatz von löslichem Alkalisalz des Oxalodinitrodiamminkobaltiions zu verdünnten Lösungen der einschlägigen dreiwertigen Kationen als gelbes Krystallpulver aus, die in allen Fällen im Mikroskop das gleiche Aussehen haben und alle sechs Moleküle Krystallwasser enthalten. Mit Hilfe dieses Reagenzes lässt sich eine Reihe von Aquotisierungsvorgängen und ihre Säureempfindlichkeit leicht demonstrieren und annähernd messen, z. B. die Aquotisierung des Chloroaquopentamminions, des Dichroions oder des grünen Dichlorotetraquochromions. Setzt man zu einer frischen Lösung des grünen Chromichlorids eine Lösung von Kaliumoxalodinitrodiamminkobaltiat, so bekommt man nicht sogleich, aber nach kurzer Zeit, einen Niederschlag des gelben Hexaquochromisalzes, dessen Menge mit steigender Umwandlung des grünen in das blaue Ion allmählich zunimmt.

Das Oxalodinitrodiamminkobaltiion ist nicht unbegrenzt haltbar in Lösung, und die Löslichkeit der Salze steigt daher anscheinend ein

wenig bei längerer Rotationszeit. Viel entscheidender ist aber die Stabilität des Kations. Während das Luteo- und Roseoion unter den Bedingungen des Versuchs ganz stabil sind, macht sich schon beim Diaquotetramminion eine langsame Zersetzung bemerkbar, und diese Instabilität steigt ausserordentlich, wenn eine noch grössere Zahl von Ammoniakmolekülen durch Wasser ersetzt werden. Die Ionen sind um so weniger stabil, je basischer die Lösung ist. Auch die Hexaquoionen unterliegen unter solchen Bedingungen einer irreversiblen Umwandlung, wie es für das Aluminium-, Chromi- und Ferriion bekannt ist, und es wird durch die spezifischen Aciditäts- und Geschwindigkeitsverhältnisse bedingt, ob es möglich ist, die Methode für solche Ionen anzuwenden.

Zur Darstellung der benutzten schwerlöslichen Oxalodinitrokobaltiate wurde zuerst das Kalium- oder Ammoniumsalz nach Jörgensen[1]) hergestellt. Dasselbe wurde dann mit äquivalenten Mengen des Chlorids, Nitrats oder Perchlorats der dreiwertigen Kationen in sehr verdünnter Lösung bei Zimmertemperatur gemischt. Für die Ionen, die sauren Charakters sind, wurde die Lösung schwach sauer gemacht. Die fein krystallinischen Niederschläge wurden vor dem Gebrauch mit schwacher Säurelösung bis zu konstanter Löslichkeit geschüttelt.

Die Bestimmung der Löslichkeit geschah durch ein- bis zweistündige Rotation von 1 bis 2 g der festen Salze mit 100 bis 250 cm^3 des Lösungsmittels in Glas- oder Quarzflaschen, wenn nötig unter Ausschluss der Luftkohlensäure. Ein ausgenommenes Volumen wurde mit Natriumhydroxyd gekocht und das entwickelte Ammoniak mit Salzsäure und Bromkresolpurpur als Indicator titriert. Temperatur $15 \pm 0{\cdot}01^\circ$ C.

Nach dem oben beschriebenen Prinzip der Methode ist die Elimination des Salzeffekts auf Anwendung der Löslichkeitsdaten des Luteooxalodinitrodiamminkobaltiats basiert. Über die Messungen mit diesem Salz ist dann zuerst zu berichten.

1. Löslichkeit des Luteooxalodinitrodiaminkobaltiats.

Die Löslichkeit des Luteosalzes wurde in Salpetersäure und Natriumacetatlösungen bei 15° und 20° bestimmt. In einigen Versuchen wurde auch Kaliumnitrat zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und 8 verzeichnet.

---

[1]) Jörgensen, Z. anorgan. Chem. 11, 440. 1896.

Tabelle 7.

Löslichkeit des Luteooxalodinitrodiamminkobaltiats bei 15°.
(Versuche von KIRSTEN VOLQVARTZ 1924.)

Lösungsmittel	KNO_3	$s \cdot 10^7$	$\log \frac{s}{s_\infty}$	$\sqrt{\mu}$
H_2O	—	492	0·025	0·017
Na-Acetat 0·002	—	539	0·065	0·048
HNO_3 0·005 . . .	—	632	0·133	0·074
Na-Acetat 0·005	—	578	0·095	0·074
HNO_3 0·02 . . .	—	788	0·230	0·143
Na-Acetat 0·02 .	—	726	0·194	0·143
HNO_3 0·002 . . .	0·01	732	0·198	0·111
Na-Acetat 0·002	0·01	693	0·174	0·111
HNO_3 0·002 . . .	0·03	931	0·302	0·181
Na-Acetat 0·002	0·03	905	0·290	0·181
HNO_3 0·002 . . .	0·05	1090	0·370	0·230
Na-Acetat 0·002	0·05	1072	0·363	0·230

Tabelle 8.

Löslichkeit des Luteooxalodinitrodiamminkobaltiats bei 20°.
(Versuche von AGNES DELBANCO 1927.)

Lösungsmittel	KNO_3	$s \cdot 10^7$	$\log \frac{s}{s_\infty}$	$\sqrt{\mu}$
H_2O	—	642	0·029	0·020
HNO_3 0·005 . . .	—	792	0·120	0·074
Na-Acetat 0·005	—	758	0·101	0·074
HNO_3 0·01 . . .	—	880	0·165	0·103
Na-Acetat 0·01 .	—	837	0·144	0·103
HNO_3 0·1	—	1490	0·394	0·318
Na-Acetat 0·1 .	—	1390	0·364	0·318
HNO_3 0·001 . . .	0·004	792	0·122	0·074
HNO_3 0·001 . . .	0·009	892	0·171	0·103
HNO_3 0·001 . . .	0·099	1620	0·431	0·318

Es wird von Interesse sein, die Löslichkeitsdaten dieser Tabellen mit den Forderungen der neueren Löslichkeitstheorie zu vergleichen. Die auf Grund der Theorie der interionischen Kräfte[1]) für grosse Verdünnung aufgestellte Gleichung[2]) ist:

[1]) DEBYE und HÜCKEL, Physikal. Ztschr. **24**, 185. 1923. [2]) BRÖNSTED und LA MER, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 555. 1924.

$$\log \frac{s_1}{s_2} = 0{\cdot}5\, z_A z_B (\sqrt{\mu_1} - \sqrt{\mu_2}), \tag{11}$$

wo z_A und z_B die Wertigkeiten der Ionen des Bodenkörpers, μ_1 und μ_2 die Ionenstärke zweier gesättigter Lösungen und s_1 und s_2 die entsprechenden Löslichkeiten bedeuten. Diese Gleichung ist für die Löslichkeit des hier betrachteten Salzes in HNO_3-Lösungen bei der Konzentration 0·002 mol. schon früher verifiziert worden[1]. Wir sind daher berechtigt anzunehmen, dass die Gleichung auch im extrem verdünnten Konzentrationsgebiet von 0 bis s_0, die Löslichkeit des Salzes in reinem Wasser, gültig ist. Wenn mit s_∞ die Löslichkeit im Gebiet verschwindender interionischer Kräfte bezeichnet wird, berechnet sich dann:

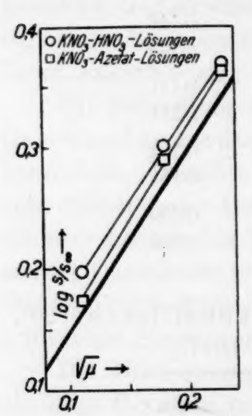


Fig. 1. Löslichkeitsdiagramm des Luteooxalo dinitrodiaminkobaltiats.
⊙ HNO_3-Lösungen,
⊡ Acetatlösungen.

$$\log \frac{s_0}{s_\infty} = 0{\cdot}025\ (15^0), \quad \log \frac{s_0}{s_\infty} = 0{\cdot}029\ (20^0).$$

Die mit Hilfe dieser Zahlen aus den Löslichkeitsdaten berechneten Werte von $\log \frac{s}{s_\infty}$ sind in der vierten Kolonne der beiden Tabellen neben $\sqrt{\mu}$ angeführt, und sind in Fig. 1 als Ordinate gegen $\sqrt{\mu}$ als Abszisse eingetragen. Die stark aufgezogene Gerade in dieser Figur entspricht der theoretischen Grenzgleichung (11). Wir sehen zunächst, dass die Kurve für Natriumacetat als Lösungsmittel der theoretischen Geraden:

$$\log \frac{s}{s_\infty} = 0{\cdot}5\, z_A z_B \sqrt{\mu} = 1{\cdot}5 \sqrt{\mu}$$

mit wachsender Verdünnung sich asymptotisch nähert. Die Daten bei 15° und 20° sind in dieser Hinsicht anscheinend gleichwertig. Jedenfalls bis $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}2$ lässt sich die Kurve durch die Gleichung:

$$\log \frac{s}{s_\infty} = 1{\cdot}5 \sqrt{\mu} - 1{\cdot}0\, \mu$$

sehr gut wiedergeben, was eine neue Stütze ist für die Debye-Hückel-Theorie und die lineare Abweichung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen von dem aus der Grenzgleichung berechneten Idealwert. Ebenso ist die Abweichung wie gewöhnlich negativ. Für HNO_3 als Lösungs-

[1] Brönsted und la Mer, J. Amer. Chem. Soc. 46, 555. 1924.

mittel ist der Kurvenverlauf etwas mehr verwickelt, indem zunächst eine positive und erst bei höherer Konzentration eine negative Abweichung von der Grenzgleichung vorhanden ist. Die Deutung einer solchen Wirkung ist noch unsicher.

Aus den Kurven sind die für die Berechnung nach Formel (8) notwendigen Daten von $\frac{s'}{s''}$ zu interpolieren. Die in KNO_3-haltigen Lösungen erhaltenen Zahlen, die in der Fig. 2 eingetragen sind, sind in entsprechender Weise zu behandeln. In dem hier in Betracht kommenden Gebiete der KNO_3-freien Lösungen kann das Löslichkeitsverhältnis auch nach der einfachen Formel:

$$\log \frac{s'}{s''} = 0{\cdot}3\left(\sqrt{\mu} - 0{\cdot}02\right)$$

berechnet werden.

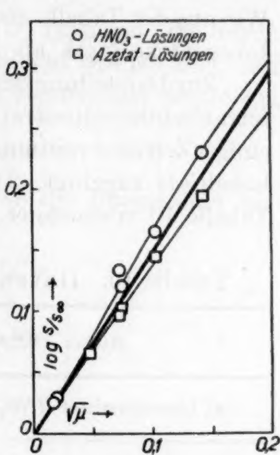


Fig. 2.
Löslichkeitsdiagramm des Luteooxalodinitrodiamminkobaltiats.
⊙ KNO_3-HNO_3-Lösungen,
⊡ KNO_3-Acetat-Lösungen.

2. Das Roseo- und Diaquotetramminkobaltiion.

Als Lösungsmittel für das Roseooxalodinitrodiamminkobaltiat wurden 0·002 mol. Lösungen von Salpetersäure und Natriumacetat mit variierenden Konzentrationen von Kaliumnitrat angewandt. Die Daten sind die folgenden:

Tabelle 9. Daten für das Roseoion. $t = 15°$.

m_{KNO_3}	$10^6 \cdot s_1$	$10^6 \cdot s_2$	$\frac{K}{K_{EH}}$	$10^6 K$	$\log K + 6$	$\sqrt{\mu}$
0·02	76·1	92·2	0·0445	1·07	0·029	0·15
0·03	82·4	99·2	0·0413	1·05	0·019	0·18
0·04	88·1	104·3	0·0355	0·93	$\bar{1}$·970	0·205
0·05	93·3	109·6	0·0322	0·88	$\bar{1}$·946	0·23

Während für das Luteosalz die Löslichkeit (s') in Salpetersäure auf Grund individueller Interaktionswirkungen ein wenig grösser ist als in Natriumacetat (s''), zeigt das Roseosalz, seiner Säurenatur entsprechend, eine weit grössere Löslichkeit (s_2) in dem basischen Lösungsmittel als im sauren (s_1). Aus den s-Werten ist $\frac{K}{K_{EH}}$, das Verhältnis

der Dissoziationskonstante des Roseoions zu der der Essigsäure, nach Formel (7) und (8) und daraus K mit Hilfe der Formel (10) berechnet. Wie aus der Tabelle ersichtlich, nimmt der Wert von K mit steigender Ionenstärke stark ab.

Zur Darstellung des Diaquotetraminsalzes wurde reines Carbonatotetramminkobaltinitrat in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach einiger Zeit eine verdünnte Lösung des Ammoniumoxalodinitrodiamminkobaltiats zugefügt. Die mit diesem Salz gefundenen Daten sind in Tabelle 10 verzeichnet.

Tabelle 10. Daten für das Diaquotetraminion. $t = 15°$.

c	c_1	$10^6 s_1$	$10^6 s_2$	$\frac{K}{K_{EH}}$	$10^6 K$	$6 + \log K$	$\sqrt{\mu}$
a) Lösungsmittel HNO_3 (c) und Na-Acetatpuffer $\left(\text{Acetat } c, \text{ Essigsäure } \frac{c}{4}\right)$							
0·001	0	41·1	47·4	0·239	4·6	0·66	0·036
0·002	0	43·5	49·4	0·212	4·2	0·62	0·048
0·003	0	44·6	49·4	0·174	3·6	0·56	0·057
0·005	0	46·9	53·1	0·231	4·8	0·68	0·073
b) Lösungsmittel HNO_3 (c) + KNO_3 (c_1) und Na-Acetat (c) + KNO_3 (c_1)							
0·002	0	45·0	75·5	0·262	5·3	0·72	0·050
0·002	0·01	53·0	80·0	0·185	4·2	0·62	0·112
0·002	0·03	64·5	90·0	0·121	3·1	0·49	0·180
c) Lösungmittel HNO_3 (c) KNO_3 (c_1) und Na-Formiat (c) + KNO_3 (c_1)							
0·001	0	42·5	51·0	0·331	6·8	0·84	0·036
0·002	0·01	54·0	61·5	0·162	3·8	0·58	0·110

Die Zahlen der Tabelle 9 und 10 sollen unten (Kapitel VII) in Verbindung mit anderen Messresultaten diskutiert werden.

Es wurde versucht, die Methode auch für das Triaquotriamminkobaltiion und das Aluminiumion zu benutzen. Diese Ionen zeigten sich aber in den basischen Lösungen zu instabil.

3. Das Ferriion.

Das Hexaquoferriion ist so stark sauer, dass es unter denselben Bedingungen wie oben in einer Acetat- oder Formiatlösung fast vollständig in Hydroxoion umgewandelt werden muss. Anwendung solcher Lösungen in dem vorliegenden Falle ist daher ausgeschlossen. Brauchbare Löslichkeitsverhältnisse sind für das Ferriion aber in dem Gebiete

viel sauerer Lösungen zu finden, z. B. in Lösungen starker Säuren 0·001 bis 0·1 mol.

Für Sättigungen an Ferrisalz in zwei HNO_3-Lösungen, die durch Zusatz von KNO_3 auf dieselbe Ionenstärke gebracht worden sind, und wo von individuellen Salzwirkungen abgesehen werden darf, ergibt das Prinzip des Löslichkeitsprodukts:

$$(s_1 - y_1)\, s_1^3 = (s_2 - y_2)\, s_2^3,$$

während wir für die Dissoziationskonstante, wo die Buchstaben dieselbe Bedeutung wie oben besitzen:

$$K = \frac{(y_1 + C_{H_1}) y_1}{s_1 - y_1} = \frac{(y_2 + C_{H_2}) y_2}{s_2 - y_2}$$

schreiben können. Aus diesen Gleichungen ergibt sich:

$$y_2^2 + A_{y_2} + B = 0,$$

wo
$$A = \frac{2\,(s_1 - s_2\, a) + C_{H_1} - C_{H_2}}{a - 1},$$

$$B = \frac{(s_1 - s_2\, a + C_{H_1})\,(s_1 - s_2\, a)}{a\,(a - 1)}$$

und
$$a = \left(\frac{s_2}{s_1}\right)^3.$$

Mittels dieser Formeln sind auf Grund der Löslichkeitsbestimmungen die Werte der Dissoziationskonstante K berechnet worden. Die Daten befinden sich in der Tabelle 11. s_1 bezieht sich auf das salzfreie, s_2 auf das salzhaltige Lösungsmittel.

Tabelle 11. Daten für das Ferriion. $t = 15°$.

c_{HNO_3}	c_{KNO_3}	$10^6\, s_1$	$10^6\, s_2$	$10^3\, K$	$3 + \log K$	$\sqrt{\mu}$
0·005 HNO_3 . . . . 0·001 HNO_3	0 0·004	451	528	2·36	0·373	0·09
0·01 HNO_3 . . . . 0·001 HNO_3	0 0·009	456	561	2·54	0·405	0·11
0·100 HNO_3 . . . . 0·001 HNO_3	0 0·099	621	814	3·16	0·500	0·323

Die angeführten Werte für K erweisen nicht die erwartete Änderung mit $\sqrt{\mu}$, indem sie mit steigender Ionenkonzentration ansteigen. Wir dürfen daher den Resultaten nur orientierenden Wert beimessen.

Es wird in dem nächsten Kapitel über die Ermittlung genauerer Werte mitgeteilt werden.

IV. Die Methode der antikatalytischen Aquotisierung des Nitratoaquotetramminkobaltiions.

Es ist vor kurzem[1]) gezeigt worden, dass die Aquotisierung des Nitratoaquotetramminkobaltiions, die nach dem stöchiometrischen Schema:

$$\left[\begin{matrix} & NO_3 \\ Co & H_2O \\ & (NH_3)_4 \end{matrix}\right]^{++} + H_2O \rightarrow \left[Co \begin{matrix} (H_2O)_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right]^{+++} + NO_3^-$$

verläuft, von der Acidität der Lösung, in der die Reaktion sich abspielt, in hohem Masse beeinflusst wird. Die Wirkung der Wasserstoffionen, die eine antikatalytische ist, wird durch die Säurenatur des Nitratoaquoions erklärt, indem das aus demselben durch Säuredissoziation entstandene Hydroxoion wegen seiner kleineren positiven Ladung viel schneller als das Aquoion aquotisiert wird. In der zitierten Arbeit wurde eine Beziehung zwischen Aquotisierungsgeschwindigkeit und Wasserstoffionenkonzentration abgeleitet und experimentell verifiziert, und es wurde darauf hingewiesen, dass es mit Hilfe dieser Beziehung möglich wäre, eine Methode zur Bestimmung von Wasserstoffionenkonzentrationen und Dissoziationskonstanten auf die Aquotisierungsgeschwindigkeit zu begründen.

Wie in der früheren Arbeit, wurde die Aquotisierungsgeschwindigkeit des Nitratoions durch Leitfähigkeitsmessungen nach der daselbst beschriebenen Methode verfolgt. In allen Versuchen wurden die nämlichen Konzentrationsverhältnisse wie vorher in den zu untersuchenden Lösungen benutzt. Z. B. zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Roseoions wurde Nitratoaquosalz zur Konzentration 0·005 mol. in einer Roseosalzlösung der Konzentration 0·01 mol. aufgelöst und die erfolgende Leitfähigkeitsänderung zeitlich verfolgt. Die Berechnung gestaltet sich folgendermassen:

Zwischen dem Umwandlungsgrad x des Nitratosalzes zur Zeit t und der entsprechenden spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ der Lösung besteht die Relation:

$$x = \frac{\varkappa_t - \varkappa_0}{\varkappa_\infty - \varkappa_0}, \tag{12}$$

wo $\varkappa_0$ und $\varkappa_\infty$ die Leitfähigkeit zur Zeit 0 und ∞ bedeuten. Diese Beziehung ist nicht streng exakt, indem teils die Beweglichkeiten der

[1]) Brönsted, Delbanco und Volqvartz, Z. physikal. Chem. **122**, 383. 1926.

Ionen durch die während des Versuchs geänderte Ionenstärke etwas beeinflusst werden, teils auch die Säuredissoziation des entstandenen Diaquoions zur geänderten Leitfähigkeit beiträgt. Wie eine Überschlagsrechnung ergibt, ist es aber nicht notwendig, diese kleine Änderung zu berücksichtigen. Um $\varkappa_0$, die Leitfähigkeit, unmittelbar nach der Auflösung des Nitratosalzes zu ermitteln, ist eine Extrapolation notwendig. Bei langsamen Versuchen ist eine solche Extrapolation leicht direkt aus den Messungen vorzunehmen. Im Falle von Lösungen hoher Reaktionsgeschwindigkeit wurde aber in Parallelversuchen die Reaktion durch Zusatz von wenig Salpetersäure verlangsamt und die dadurch gewonnene Extrapolation auf die schnelleren Versuche umgerechnet. $\varkappa_\infty$ war in allen Versuchen direkt beobachtbar.

Durch die in dieser Weise gewonnene Beziehung zwischen x und t wird die Reaktionsgeschwindigkeit $-\frac{dx}{dt}$ und daraus die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt. Die letzte ist durch die Gleichung des monomolekularen Reaktionsverlaufs:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \tag{13}$$

definiert, in der c die Nitratoionenkonzentration bedeutet. Diese Gleichung wird leicht in die folgende umgeformt:

$$k = \frac{1}{1-x} \cdot \frac{dx}{dt}$$

oder

$$k = -\frac{d \ln (1-x)}{dt}. \tag{14}$$

Zur zahlenmässigen Ermittlung der Konstante kann in mehreren Weisen verfahren werden. Am einfachsten wird es sein, $\ln (1-x)$ gegen t graphisch einzutragen und aus der Neigung der Kurve den Wert von k, den verschiedenen Zeiten und x-Werten entsprechend, zu ermitteln.

Die auf c bezogene nach Gleichung (13) oder (14) definierte Konstante ist ja, wie erwähnt, sehr säureempfindlich. Da die Acidität während eines Versuchs sich vergrössert, insbesondere in Lösungen der wenig sauren Aquoionen, zeigen die in der obigen Weise bestimmten Werte in solchen Fällen eine gewisse Abnahme. Dafür soll es, wie näher unten beschrieben, korrigiert werden. In Lösungen der stärkeren Säuren ist die durch die Aquotisierung hervorgebrachte Änderung der Wasserstoffionenkonzentration verschwindend, und in der genannten

graphischen Darstellung zeigt sich dann die $\ln(1-x)$-t-Kurve als eine Gerade.

Aus der Geschwindigkeitskonstante berechnet sich die Wasserstoffionenkonzentration mit Hilfe der in der früheren Arbeit aufgestellten Formeln:

$$k_{15^\circ} = 0{\cdot}76 \cdot 10^{-3} + 1{\cdot}07 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{c_{H^+}} \tag{15}$$

$$k_{20^\circ} = 1{\cdot}60 \cdot 10^{-3} + 3{\cdot}2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{c_{H^+}}, \tag{16}$$

die direkt anwendbar sind, weil, wie erwähnt, die Konzentrationsverhältnisse hier dieselben sind wie in den für die Aufstellung dieser Ausdrücke angewandten Lösungen.

1. Das Diaquotetramminkobaltiion.

Für das Diaquotetramminkobaltiion gestaltet sich die Berechnung am einfachsten, weil es gerade dieses Ion ist, das durch die Aquotisierung des Nitratoaquotetramminions entsteht, und somit in diesen Versuchen nur eine schwache Säure in der Lösung vorhanden ist.

Die Dissoziationskonstante des Diaquoions ist durch

$$K = c_{H^+} \frac{\alpha}{1-\alpha} \tag{17}$$

gegeben, wo α den Säuredissoziationsgrad des Ions angibt. Durch Einführung in (17) von

$$\alpha = \frac{c_{H^+} - C_{H^+}}{C_D + C_N x},$$

wo C_{H^+} die Konzentration anfänglich zugesetzter starker Säure, C_D und C_N Anfangsmolaritäten von Diaquo- und Nitratosalz bedeuten wird K durch lauter aus dem Versuch bekannte Grössen ausgedrückt, indem x aus (12) und c_{H^+} aus (14) und (15) bzw. (16) bestimmt sind. C_D und C_N waren, wie erwähnt, in allen Versuchen 0·01 bzw. 0·005 und C_{H^+} in den meisten Versuchen Null. Der explizite Ausdruck für K lautet:

$$K = \frac{c_{H^+}(c_{H^+} - C_{H^+})}{0{\cdot}01 - 0{\cdot}005\,x - c_{H^+} + C_{H^+}}.$$

Während des Versuchs ändert sich die Ionenstärke um etwa 10%. Als Mittel können wir für alle Versuche $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}29$ setzen.

Die in unseren Versuchen benutzten Diaquosalzlösungen waren in zweierlei Weisen dargestellt. Teils aus Nitratoaquonitrat bei spontaner Aquotisierung im Leitfähigkeitsgefäss, teils aus Chloroaquotetramminnitrat bei Fällung mit geringem Überschuss von $AgNO_3$ und

nach 4 bis 6 Stunden Abfiltrierung der Lösung. An den in diesen beiden Weisen dargestellten Lösungen war kein Unterschied wahrnehmbar.

Die Versuche wurden bei 20° und 15° ausgeführt. Die Resultate sind unten tabellarisch zusammengestellt. In den Versuchen Nr. 21 und 62 wurde die Diaquosalzlösung aus Chloroaquo-, in den Versuchen Nr. 22, 24, 25, 53 und 60 aus Nitratoaquonitrat wie oben angegeben hergestellt.

Nur der mittlere Teil des Experiments ($x = 0{\cdot}3$ bis $x = 0{\cdot}7$) wurde benutzt in der Berechnung.

Tabelle 12. **Bestimmung der Dissoziationskonstante des Diaquotetramminions bei 20°.**

Diaquonitrat = 0·01 mol., Nitratoaquonitrat = 0·005 mol.

Nr.	t (Min.)	$(x_t - x_0) \cdot 10^6$	x	x	k	$c_{H^+} \cdot 10^4$	α	$K \cdot 10^6$
21	0	0	0					
	2	153	0·292					
	3	214	0·408	0·3	0·173	1·84	0·0160	3·00
	4	262	0·499	0·4	0·169	1·89	0·0157	3·02
	5	302	0·575	0·5	0·165	1·93	0·0155	2·98
	6	335	0·638	0·6	0·162	1·97	0·0152	3·05
	7	363	0·692	0·7	0·158	2·02	0·0150	3·07
	8	386	0·735					
	9	406	0·774				Mittel:	3·02
	∞	525	1·000					
22	0	0	0					
	2	156	0·293					
	3	214	0·408	0·3	0·174	1·84	0·0160	2·98
	4	262	0·500	0·4	0·169	1·89	0·0158	3·02
	5	301	0·575	0·5	0·164	1·95	0·0156	3·08
	6	333	0·635	0·6	0·159	2·01	0·0154	3·14
	7	361	0·690	0·7	0·155	2·06	0·0153	3·20
	8	384	0·733					
	9	403	0·770				Mittel:	3·09
	∞	524	1·000					
24	0	0	0					
	2	145	0·281					
	3	204	0·395	0·3	0·172	1·85	0·0160	3·02
	4	252	0·487	0·4	0·169	1·89	0·0158	3·02
	5	292	0·565	0·5	0·165	1·94	0·0155	3·06
	6	324	0·627	0·6	0·162	1·97	0·0151	3·04
	7	351	0·680	0·7	0·160	2·00	0·0148	3·00
	8	376	0·729					
	9	396	0·767				Mittel:	3·03
	∞	516	1·000					

Mittelwert: $K = 3{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$, $\log K = \bar{6}{\cdot}484$, $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}29$, $t = 20°$.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, ist die Geschwindigkeit ziemlich gross, die Halbwertzeit ($x = 0{\cdot}5$) etwa 4 Minuten. Tatsächlich war es nicht möglich, aus diesen Versuchen auf $\varkappa_0$ die Leitfähigkeit der Lösung zur Zeit Null nach der Auflösung des Nitratosalzes zu extrapolieren. Diese Extrapolation wurde aus dem folgenden Versuch, in dem HNO_3 zugesetzt wurde um die Geschwindigkeit herabzusetzen, bestimmt, indem das Verhältnis $(\varkappa_t - \varkappa_0) : x$ als unbeeinflusst von der zugesetzten Säure betrachtet wurde.

Tabelle 13. Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitratoaquoions in Gegenwart von Diaquonitrat 0·001 mol. und Salpetersäure 0·0005 mol. $t = 20°$.

t (Min.)	$(\varkappa_t - \varkappa_0) \cdot 10^6$	x	x	k	$c_{H^+} \cdot 10^4$ (I)	$c_{H^+} \cdot 10^4$ (II)
0	0	0				
3	77	0·151				
6	142	0·278				
9	199	0·390	0·3	0·0553	5·90	5·69
12	248	0·485	0·4	0·0548	5·95	5·72
15	286	0·560	0·5	0·0545	6·00	5·74
18	319	0·625	0·6	0·0541	6·04	5·76
21	348	0·680				
24	372	0·728				
27	392	0·767				
30	408	0·798				

Für die Berechnung von K ist dieser Versuch — wegen der verhältnismässig grossen Konzentration der zugesetzten starken Säure — nicht geeignet. Aus demselben Grunde ist c_{H^+} während des Versuchs beinahe konstant. Vergleicht man die aus der Geschwindigkeit berechnete Wasserstoffionenkonzentration (I) mit derjenigen, die sich aus der Dissoziationskonstante $3{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$ des Diaquoions (II) ergibt, so zeigt sich, wie die Tabelle erweist, eine leidliche Übereinstimmung.

Die erwartete Änderung von α während des Versuchs zeigt sich in den Versuchen bei 15° nicht, und dementsprechend ist in der Konstante ein Gang vorhanden. Von den drei Versuchen stimmen die beiden ersten, in welchen die Diaquosalzlösung durch spontane Zersetzung von Nitratoaquonitrat hergestellt war, sehr gut überein. Der Wert in Versuch Nr. 62, wo von Chloroaquonitrat ausgegangen wurde, gibt einen erheblich kleineren Wert. Die Unsicherheit des Mittelwerts von K mag etwa 10% betragen.

Tabelle 14. Bestimmung der Dissoziationskonstante des Diaquotetramminions bei 15°.

Diaquonitrat 0·01 mol., Nitratoaquonitrat 0·005 mol.

Nr.	Min.	Sek.	$(\varkappa_t - \varkappa_0) \cdot 10^6$	x	x	k	$c_{H^+} \cdot 10^4$	α	$K \cdot 10^6$
53	0	0	0	0					
	2	—	81	0·169					
	2	40	106	0·220					
	3	40	129	0·268					
	4	25	151	0·314	0·3	0·0707	1·53	0·0133	2·06
	6	—	174	0·362	0·4	0·0680	1·58	0·0132	2·11
	7	—	198	0·413	0·5	0·0655	1·66	0·0133	2·25
	9	—	232	0·484	0·6	0·0632	1·72	0·0133	2·31
	11	—	264	0·550	0·7	0·0617	1·77	0·0133	2·38
	13	15	289	0·603					Mittel: 2·22
	15	20	313	0·652					
	16	30	333	0·695					
	17	50	346	0·721					
	21	—	371	0·773					
	∞	—	480	1·000					
60	0	0	0	0					
	1	40	66	0·138					
	2	—	77	0·161					
	2	50	100	0·209					
	3	25	114	0·238					
	4	40	146	0·305	0·3	0·0700	1·54	0·0134	2·08
	5	50	164	0·345	0·4	0·0675	1·60	0·0133	2·15
	7	—	195	0·408	0·5	0·0650	1·67	0·0134	2·27
	9	—	233	0·488	0·6	0·0626	1·73	0·0134	2·34
	10	05	249	0·521	0·7	0·0616	1·77	0·0131	2·34
	12	—	274	0·573					Mittel: 2·24
	14	—	299	0·625					
	16	30	324	0·678					
	18	—	338	0·706					
	21	—	361	0·755					
	∞	—	478	1·000					
62	0	0	0	0					
	2	20	95	0·198					
	2	40	107	0·223					
	3	10	120	0·250					
	4	10	148	0·308					
	4	50	167	0·348	0·3	0·0800	1·34	0·0117	1·59
	6	05	192	0·400	0·4	0·0770	1·41	0·0118	1·58
	7	20	223	0·465	0·5	0·0740	1·47	0·0118	1·75
	8	—	233	0·485	0·6	0·0703	1·54	0·0118	1·83
	10	10	269	0·560	0·7	0·0680	1·60	0·0118	1·91
	11	—	284	0·592					Mittel: 1·73
	12	50	304	0·633					
	15	—	331	0·690					
	19	—	366	0·763					
	22	—	389	0·810					
	∞	—	480	1·000					

Mittelwert: $K = 2{\cdot}06 \cdot 10^{-6}$, $\log K = 6{\cdot}314$, $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}29$, $t = 15°$.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, ist die Geschwindigkeit ziemlich gross, die Halbwertzeit ($x = 0{\cdot}5$) etwa 4 Minuten. Tatsächlich war es nicht möglich, aus diesen Versuchen auf $\varkappa_0$ die Leitfähigkeit der Lösung zur Zeit Null nach der Auflösung des Nitratosalzes zu extrapolieren. Diese Extrapolation wurde aus dem folgenden Versuch, in dem HNO_3 zugesetzt wurde um die Geschwindigkeit herabzusetzen, bestimmt, indem das Verhältnis $(\varkappa_t - \varkappa_0) : x$ als unbeeinflusst von der zugesetzten Säure betrachtet wurde.

Tabelle 13. **Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitratoaquoions in Gegenwart von Diaquonitrat 0·001 mol. und Salpetersäure 0·0005 mol.** $t = 20°$.

t (Min.)	$(\varkappa_t - \varkappa_0) \cdot 10^6$	x	x	k	$c_{H^+} \cdot 10^4$ (I)	$c_{H^+} \cdot 10^4$ (II)
0	0	0				
3	77	0·151				
6	142	0·278				
9	199	0·390	0·3	0·0553	5·90	5·69
12	248	0·485	0·4	0·0548	5·95	5·72
15	286	0·560	0·5	0·0545	6·00	5·74
18	319	0·625	0·6	0·0541	6·04	5·76
21	348	0·680				
24	372	0·728				
27	392	0·767				
30	408	0·798				

Für die Berechnung von K ist dieser Versuch — wegen der verhältnismässig grossen Konzentration der zugesetzten starken Säure — nicht geeignet. Aus demselben Grunde ist c_{H^+} während des Versuchs beinahe konstant. Vergleicht man die aus der Geschwindigkeit berechnete Wasserstoffionenkonzentration (I) mit derjenigen, die sich aus der Dissoziationskonstante $3{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$ des Diaquoions (II) ergibt, so zeigt sich, wie die Tabelle erweist, eine leidliche Übereinstimmung.

Die erwartete Änderung von α während des Versuchs zeigt sich in den Versuchen bei 15° nicht, und dementsprechend ist in der Konstante ein Gang vorhanden. Von den drei Versuchen stimmen die beiden ersten, in welchen die Diaquosalzlösung durch spontane Zersetzung von Nitratoaquonitrat hergestellt war, sehr gut überein. Der Wert in Versuch Nr. 62, wo von Chloroaquonitrat ausgegangen wurde, gibt einen erheblich kleineren Wert. Die Unsicherheit des Mittelwerts von K mag etwa 10% betragen.

Tabelle 14. Bestimmung der Dissoziationskonstante des Diaquotetramminions bei 15°.

Diaquonitrat 0·01 mol., Nitratoaquonitrat 0·005 mol.

Nr.	Min.	Sek.	$(\varkappa_t - \varkappa_0) \cdot 10^6$	x	x	k	$c_{H^+} \cdot 10^4$	α	$K \cdot 10^6$
53	0	0	0	0					
	2	—	81	0·169					
	2	40	106	0·220					
	3	40	129	0·268					
	4	25	151	0·314	0·3	0·0707	1·53	0·0133	2·06
	6	—	174	0·362	0·4	0·0680	1·58	0·0132	2·11
	7	—	198	0·413	0·5	0·0655	1·66	0·0133	2·25
	9	—	232	0·484	0·6	0·0632	1·72	0·0133	2·31
	11	—	264	0·550	0·7	0·0617	1·77	0·0133	2·38
	13	15	289	0·603					
	15	20	313	0·652				Mittel:	2·22
	16	30	333	0·695					
	17	50	346	0·721					
	21	—	371	0·773					
	∞	—	480	1·000					
60	0	0	0	0					
	1	40	66	0·138					
	2	—	77	0·161					
	2	50	100	0·209					
	3	25	114	0·238					
	4	40	146	0·305	0·3	0·0700	1·54	0·0134	2·08
	5	50	164	0·345	0·4	0·0675	1·60	0·0133	2·15
	7	—	195	0·408	0·5	0·0650	1·67	0·0134	2·27
	9	—	233	0·488	0·6	0·0626	1·73	0·0134	2·34
	10	05	249	0·521	0·7	0·0616	1·77	0·0131	2·34
	12	—	274	0·573					
	14	—	299	0·625				Mittel:	2·24
	16	30	324	0·678					
	18	—	338	0·706					
	21	—	361	0·755					
	∞	—	478	1·000					
62	0	0	0	0					
	2	20	95	0·198					
	2	40	107	0·223					
	3	10	120	0.250					
	4	10	148	0·308					
	4	50	167	0·348	0·3	0·0800	1·34	0·0117	1·59
	6	05	192	0·400	0·4	0·0770	1·41	0·0118	1·58
	7	20	223	0·465	0·5	0·0740	1·47	0·0118	1·75
	8	—	233	0·485	0·6	0·0703	1·54	0·0118	1·83
	10	10	269	0·560	0·7	0·0680	1·60	0·0118	1·91
	11	—	284	0·592					
	12	50	304	0·633				Mittel:	1·73
	15	—	331	0·690					
	19	—	366	0·763					
	22	—	389	0·810					
	∞	—	480	1·000					

Mittelwert: $K = 2{\cdot}06 \cdot 10^{-6}$, $\log K = \bar{6}{\cdot}314$, $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}29$, $t = 15^\circ$.

2. Der allgemeine Fall.

Wenn die Aquotisierung des Nitratoaquoions im allgemeineren Fall zur Bestimmung der Dissoziationskonstante eines dreiwertigen Kations R^{+++}, das folgendermassen dissoziiert:

$$R^{+++} \rightleftarrows R^{++} + H^{+},$$

verwendet werden soll, ist die Berechnung ein wenig komplizierter.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration c_{H^+} und des Zersetzungsgrads x aus der Leitfähigkeit geschieht natürlich mittels der Formeln (12) bis (16) ganz wie früher. Die Wasserstoffionenkonzentration rührt aber nur von zwei Säuren her, R^{+++} und D^{+++}, dem Diaquoion:

$$D^{+++} \rightleftarrows D^{++} + H^{+}.$$

Wir können daher setzen:

$$c_{H^+} = C_R \beta + C_N x \alpha$$

$$c_{H^+} = 0{\cdot}01\,\beta + 0{\cdot}005\,x\,\alpha, \tag{20}$$

wo C_N die Anfangskonzentration des Nitratosalzes, α der Säuredissoziationsgrad von D^{+++} und β der Säuredissoziationsgrad von R^{+++} bedeuten, und es gilt dann gleichzeitig nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K_D = c_{H^+} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha}, \tag{21}$$

$$K_R = c_{H^+} \cdot \frac{\beta}{1-\beta}. \tag{22}$$

Da aber K_D aus den eben mitgeteilten Messungen bekannt ist, kann α aus Gleichung (21) berechnet werden, demnach β aus Gleichung (20) und somit schliesslich K_R aus Gleichung (22).

Die Methode ist am besten für nicht zu schwache Ionensäuren anzuwenden. Im Falle des schwachen Roseoions z. B. wird die von dem gebildeten Diaquosalz herrührende Acidität im Verhältnis zu der zu bestimmenden ziemlich gross, und K_R daher nicht so genau zu bestimmen sein.

3. Das Triaquotriamminkobaltiion.

Zur Darstellung einer Lösung des Triaquoions wurde von Dichrochlorid $\left[\begin{matrix} Cl_2 \\ Co\,H_2O \\ (NH_3)_3 \end{matrix}\right] Cl$ ausgegangen. Dieses Salz wurde nach den Angaben von S. M. Jörgensen[1]) dargestellt. Das Salz existiert nach ihm in zwei Modifikationen, teils schwarzen Prismen (β-Modifikation), teils

[1]) Jörgensen, Z. anorgan. Chem. 14, 418. 1897. 17, 475. 1898.

violetten Blättern (α-Modifikation). Die Beobachtungen Jörgensens über gegenseitige Umwandlungen dieser Salze können wir bestätigen. Es ist nichts bekannt über die Natur der Allotropie. Möglicherweise handelt es sich um stereomere Modifikationen, wir haben aber keine Verschiedenheit der Lösungen der beiden Formen mit Sicherheit konstatieren können.

Schon das Praseoion $\left[Co \begin{matrix} Cl_2 \\ (NH_3)_4 \end{matrix}\right]^+$ wird bekanntlich in wässeriger Lösung schnell aquotisiert, indem zuerst ein Chlorion durch Wasser ersetzt wird:

$$\left[\begin{matrix} & Cl \\ Co & Cl \\ & (NH_3)_4 \end{matrix}\right]^+ + H_2O \rightarrow \left[\begin{matrix} & Cl \\ Co & H_2O \\ & (NH_3)_4 \end{matrix}\right]^{++} + Cl^-,$$

wodurch das stabilere Chloroaquotetramminion gebildet wird. Im Falle des Dichroions ist die entsprechende Aquotisierung eine viel schnellere, was durch den sauren Charakter des Ions bedingt ist:

$$\left[\begin{matrix} & Cl_2 \\ Co & H_2O \\ & (NH_3)_3 \end{matrix}\right]^{++} \rightleftarrows \left[\begin{matrix} & Cl_2 \\ Co & OH \\ & (NH_3)_3 \end{matrix}\right]^+ + H^+,$$

indem das Chlorion vom einfach geladenen Hydroxoion viel leichter als vom zweifach geladenen Aquoion abgetrennt wird. Vollständige Aquotisierung der beiden Cl-Atome ist in kurzer Zeit durch die spontane Reaktion nicht zu erreichen, im Falle des Chloraquotetramminions geht sie aber durch Zusatz von Silbernitrat in ganz geringem Überschuss schnell vonstatten.

Die für die Lösungen benutzten Präparate von Dichrochlorid waren frisch hergestellt und wahrscheinlich sehr rein.

Das Triaquoion ist in wässeriger Lösung keineswegs haltbar. Im Leitfähigkeitsgefäss ändert sich die Leitfähigkeit einer 0·01 mol. Lösung zwar praktisch nicht in 30 Minuten. Wenn aber die Lösung über Nacht im Dunkeln aufbewahrt wird, verläuft die Aquotisierung des Nitratoaquoions darin bedeutend schneller, als wenn mit der Lösung sofort nach dem Abfiltrieren des Chlorsilbers gearbeitet wird. Die Lösung verliert offenbar an Acidität beim Stehen, was auf eine tiefgehende Zersetzung des Ions hindeutet.

Die Stärke des Triaquoions als Säure ist bedeutend grösser als die des Diaquoions. Unter nämlichen Verhältnissen ist daher der

Aquotisierungsvorgang entsprechend langsamer. Die Messungen ergaben in jedem einzelnen Versuch praktisch unveränderliche Geschwindigkeitskonstanten, obwohl eine geringe Änderung in der Wasserstoffionenkonzentration zu erwarten war.

Tabelle 15.

Dissoziationskonstante des Triaquotriaminions bei 20°.
Triaquonitrat 0·01 mol., Nitratoaquonitrat 0·005 mol.

	$k \cdot 10^4$		$c_{H^+} 10^4$	α	β	$K \cdot 10^6$	$\log K+5$
β-Modifikation.	834	822	3·94	0·0076	0·0375	15·3	1·19
β-Modifikation.	838						
β-Modifikation.	806						
α-Modifikation.	810						

Tabelle 16.

Dissoziationskonstante des Triaquotriaminions bei 15°.
Triaquonitrat 0·01 mol., Nitratoaquonitrat 0·005 mol.

	$k \cdot 10^4$		$c_{H^+} 10^4$	α	β	$K \cdot 10^6$	$\log K+6$
α-Modifikation.	390	384	2·82	0·0071	0·0264	7·7	0·88
α-Modifikation.	332						
β-Modifikation.	384						
α-Modifikation.	362						
β-Modifikation.	452						

In der ersten Kolonne der Tabelle sind die Modifikationen (α- oder β-) des Dichrochlorids angeführt, aus dem die Triaquotriamminsalzlösung hergestellt worden war.

4. Das Tetraquodiamminkobaltiion.

Es ist schon oben erwähnt worden, dass die Stabilität der Aquoamminkobaltiionen stark abnimmt, wenn die Ammoniakmoleküle in dem komplexen Ion durch Wassermoleküle ersetzt werden. Während das Triamminion in saurer Lösung noch ziemlich haltbar ist, zeigt sich das Komplex mit vier Wassermolekülen als sehr instabil. Es ist mit dem Tetraquoion nicht mehr möglich, nach unserem Verfahren einigermassen genaue Resultate zu erhalten. Man kann eine Lösung des Tetraquonitrats mit Hilfe des von Werner[1]) dargestellten Dichloro-

[1]) Werner, Z. anorgan. Chem. 8, 172. 1895.

diaquodiaminkobaltichlorids erhalten. Wenn dieses grüne Salz in Wasser gelöst wird, wird es, wie zu erwarten, augenblicklich aquotisiert. In Gegenwart eines kleinen Überschusses von $AgNO_3$ bekommt man bald eine karmoisinrote Lösung des Tetraquosalzes, die Lösung zersetzt sich aber allmählich. Diese Zersetzung mag vielleicht auf die grosse Oxydationskraft des Ions zurückgeführt werden. Die Nichtexistenz des Hexaquokobaltiions ist jedenfalls aus seinem überaus leichten Übergang zur niedrigeren Oxydationsstufe erklärlich. Es ist leicht zu zeigen — z. B. in dem Verhalten der Lösungen Kaliumjodid gegenüber —, dass die Oxydationstendenz von allen den hier in Rede stehenden komplexen Kobaltiionen mit steigendem Wassergehalt zunehmen. Auch die Zersetzbarkeit des festen Dichrochlorids und des festen Dichlorodiaquodiamminchlorids steht damit in Zusammenhang.

Aus den ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen bei 20° wurde mit dem Tetraquonitrat eine Aquotisierungsgeschwindigkeit des Nitratoaquoions gefunden, die etwa ein Viertel der im Falle des Triaquoions gefundenen beträgt. Dadurch bekommt man als approximativen Wert die Dissoziationskonstante des Tetraquoions:

$$K_{20^\circ} = 3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}, \qquad K_{15^\circ} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}.$$

5. Das Hexaquochromiion.

Zur Bestimmung der Acidität dieses Ions wurden verschiedene Salze desselben angewandt:

Chlorid, das feste Salz etwa 12 Monate alt: A.

Chlorid, das feste Salz frisch dargestellt: B.

Perchlorat, Lösung vom Salz A und ganz neutralem Silberperchlorat dargestellt. Die Lösung war etwa 6 Monate in einer Quarzflasche aufbewahrt gewesen: C.

Perchlorat aus A in derselben Weise dargestellt. Die Lösung etwa 4 Monate alt. In Quarzflasche aufbewahrt: D.

Nitrat, Lösung frisch dargestellt von B und neutralem Silbernitrat: E.

Die Chromisalzlösungen sind so sauer, dass die Aquotisierung als einfache Reaktion erster Ordnung verläuft. Die Ergebnisse sind unten verzeichnet.

Die Geschwindigkeitskonstanten sind in den Chloridlösungen etwas höher als in den Nitrat- und Perchloratlösungen. Um zu entscheiden, ob dieser Unterschied wirklich mit der Anwesenheit der Anionen zusammengehört, wurden die drei letzten Versuche der Tabelle 17 aus-

Tabelle 17. Dissoziationskonstante des Hexaquochromions bei 20° und 15°.

Chromisalz 0·01 mol., Nitratoaquosalz 0·005 mol.

Versuch Nr.	Präparat	Zusatz	$k \cdot 10^4$		t in Grad	$c_{H^+} \cdot 10^4$	α	β	$K \cdot 10^5$	$\log K + 5$	$\sqrt{\mu}$
33	B	0	378	363	20	9·18	0·0033	0·091	9·20	0·964	0·28
34	A	0	374								
35	C	0	345								
40	E	0	356								
68	C	0	138	140	15	8·11	0·0025	0·080	7·04	0·848	0·28
69	C	0	133								
70	D	0	131								
71	B	0	158								
72	D	KCl 0·03 m	140	147	15	7·70	0·0026	0·0765	6·36	0·803	0·33
73	D	KCl 0·03 m	144								
74	B	$KClO_4$ 0·03 m	158								

geführt, in welchen zur Perchloratlösung Kaliumchlorid (0·03 mol.), und zur Chloridlösung Kaliumperchlorat derselben Konzentration zugefügt wurde. In Versuch Nr. 72 und 73 wurde der Versuch sofort nach der Mischung der Lösung ausgeführt, während in Versuch Nr. 74 die Lösung etwa 40 Stunden gestanden hatte bevor der Versuch vorgenommen wurde. Wie aus den Zahlen hervorgeht, blieb der Unterschied bestehen, woraus zu schliessen ist, dass es sich um zufällige Unterschiede der ursprünglichen Lösungen handelt. Dass K aus diesen drei Versuchen etwas kleiner ausfällt als aus den übrigen bei derselben Temperatur ist mit der grösseren Ionenstärke der erstgenannten in Übereinstimmung.

6. Das Ferriion.

Das Ferriion ist in 0·001 mol. Lösung nicht weit von halbdissoziiert. Die Aquotisierung ist dementsprechend langsam (Halbwertzeit etwa 2 Stunden) und ganz monomolekular.

Da Eisenchloridlösungen teilweise von komplexer Natur sind, wurden Nitratlösungen benutzt. Lösung A wurde aus einem grossen Krystall des Salzes $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Lösung B aus sublimiertem $FeCl_3$ und $AgNO_3$ dargestellt. In beiden Fällen wurde der Eisengehalt durch Analyse der Lösungen bestimmt.

Lösungen von Ferrisalzen erleiden bekanntlich in verdünntem Zustand irreversible Hydrolyse[1]). In der in diesen Versuchen ange-

[1]) Goodwin, Z. physikal. Chem. 21, 1. 1897.

Tabelle 18.

Dissoziationskonstante des Hexaquoferriions bei 15°.
Ferrinitrat etwa 0·01 mol., Nitratoaquonitrat 0·005 mol.

Präparat	$m_{Fe^{+++}}$	$k \cdot 10^5$		$c_{H^+} \cdot 10^4$	α	β	$K \cdot 10^3$	$\log K + 3$
A	0·00975	334	333	4·26	0·0005	0·437	3·31	0·521
A	0·00975	332						
B	0·00987	326						
B	0·00987	324	326	4·39	0·0005	0·444	3·50	0·544
B	0·00987	327						
						Mittel:	3·40	0·533

wandten Konzentration zeigte sich die Lösung genügend beständig, indem sie nach 18 Stunden im Leitfähigkeitsgefäss unveränderte Leitfähigkeit erwies.

Der Wert der Dissoziationskonstante des Ferriions ist etwas höher als die früher berechneten Werte der „Hydrolysenkonstante". So gibt Bjerrum[1]) für $t = 25°$ auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen von Goodwin[2]) den von der Konzentration unabhängigen Wert $25 \cdot 10^{-4}$, was bei 15° etwa $11 \cdot 10^{-4}$ entsprechen würde. Wir müssen aber bedenken, dass Ferrichloridlösungen, die bisher benutzt worden sind, wegen der teilweisen Komplexbindung des Chlors nicht geeignet sind für die Bestimmung der Eigenschaften des Hexaquoferriions. In dieser Hinsicht eignet sich das Nitrat oder Perchlorat, bei denen keine solche Komplexbildung stattfindet, viel besser.

Ferriperchlorat in molarer Überchlorsäure gelöst gibt eine farblose Lösung, die bei genügender Verdünnung gelb wird, indem das Aquoion in Hydroxoion übergeht. Ferrichlorid unter den nämlichen Bedingungen in Salzsäure zeigt bekanntlich eine stark gelbe Farbe, die von der Komplexbildung des Chlors herrührt.

7. Das Roseoion.

Als Roseosalz wurde das Perchlorat angewandt, das um jede Spur von überschüssiger Säure zu entfernen mit $NaClO_4$ umgefällt worden war. Die Aquotisierung des Nitratoaquoions verläuft in den Roseosalzlösungen sehr schnell und die Extrapolation auf den Anfangswert der Leitfähigkeit musste daher, wie am Diaquoion beschrieben, mittels besonderer Versuche, in denen $HClO_4$ in der Konzentration 0·00015 und 0·0005 mol. zugesetzt wurde, ermittelt werden.

[1]) Bjerrum, Z. physikal. Chem. 59, 336. 1907. [2]) Goodwin, Z. physikal. Chem. 59, 336. 1907.

Tabelle 19. **Dissoziationskonstante des Roseoions bei** 20°.
Roseoperchlorat 0·01 mol., Nitratoaquonitrat 0·005 mol.

t (Min.)	$(\varkappa_t - \varkappa_0)\,10^6$	x	x	$k \cdot 10^4$	$c_{H^+} \cdot 10^4$	α	β	$K \cdot 10^6$
0	0	0						
1·5	191	0·354						
2	230	0·427						
2·5	263	0·489	0·4	2470	1·316	0·0227	0·00862	1·14
3	293	0·544	0·5	2360	1·377	0·0217	0·00835	1·13
3·5	319	0·592	0·6	2260	1·441	0·0207	0·00820	1·19
4	343	0·636	0·7	2180	1·492	0·0200	0·00792	1·19
5	383	0·711	0·8	2150	1·515	0·0197	0·00727	1·11
6	414	0·767	0·9	2090	1·558	0·0192	0·00694	1·09
7	439	0·815					Mittel:	1·14
8	459	0·852						
9	473	0·876						
10	485	0·901						
∞	539	1·000						
0	0	0						
1·5	177	0·328						
2	200	0·407						
2·5	257	0·476	0·4	2500	1·300	0·0230	0·00840	1·10
3	289	0·535	0·5	2370	1·372	0·0218	0·00827	1·14
3·5	316	0·585	0·6	2250	1·447	0·0206	0·00829	1·20
4	339	0·628	0·7	2140	1·522	0·0196	0·00836	1·27
5	378	0·700	0·8	2100	1·550	0·0193	0·00778	1·21
6	409	0·758	0·9	2020	1·613	0·0185	0·00780	1·26
7	433	0·802					Mittel:	1·19
8	453	0·840						
9	469	0·869						
10	483	0·895						
∞	540	1·000						

Mittelwert: $K = 1{\cdot}17 \cdot 10^{-6}$, $\log K = \bar{6}{\cdot}066$, $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}29$.

8. Bemerkungen zur Methode.

Die Bestimmung von Wasserstoffionenkonzentrationen nach der hier beschriebenen Methode ist im Bereich $c_{H^+} = 0{\cdot}01$ bis $0{\cdot}0001$ bequem ausführbar. Bei niedriger Wasserstoffionenkonzentration ist die Methode aus zwei Gründen ungeeignet. Teils wird die Geschwindigkeit der Aquotisierung zu gross, teils wird die in der Lösung verlaufende Reaktion die Acidität zu viel verändern.

Es wäre vielleicht möglich, ein für die Anwendung des Prinzips der Aquotisierungsgeschwindigkeit geeigneteres Ion als das Nitratoaquoion, mit dem wir hier gearbeitet haben, auszufinden. Wenn wir für den Aquotisierungsvorgang anstatt des zweiwertigen Nitratoaquoions ein einwertiges Ion wählten, z. B.:

$$\left[Co\begin{matrix}X\\Y\\H_2O\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]^{+} \rightarrow \left[Co\begin{matrix}X\\(H_2O)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}\right]^{++} + Y^{-},$$

müssen wir erwarten, dass die durch die Reaktion hervorgebrachte, störende Acidität viel geringer sein wird, indem das gebildete X-Diaquoion nur zwei positive Ladungen besitzt gegenüber den dreien im Falle des Diaquoions. Freilich würde dann auch unter sonst gleichen Bedingungen die Aquotisierung des einwertigen Ions viel schneller verlaufen. Es wäre aber vermutlich nicht ausgeschlossen, die Gruppen X und Y von so grosser chemischer Affinität zum Zentralatom in das komplexe Ion einzuführen, dass dadurch der elektrische Effekt überkompensiert würde. In entsprechender Weise modifiziert, würde dann die Anwendbarkeit des Prinzips der antikatalytischen Aquotisierungsmethode bedeutend gesteigert werden können.

V. Diskussion der Resultata.

Die nach den verschiedenen Methoden gefundenen Werte der Dissoziationskonstanten sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Es wird in dieser Tabelle der Reihe nach die Methode (I: Diazoessigester-, II: Löslichkeits- und III: antikatalytische Aquotisierungsmethode), die Temperatur, die Quadratwurzel der Ionenstärke, die Dissoziationskonstante und schliesslich der Logarithmus derselben angeführt.

Tabelle 20. Dissoziationskonstanten der Aquoionen.

Methode	t in Grad	$\sqrt{\mu}$	K	$\log K$
Roseokobaltiion				
I	15	0·245	$7{\cdot}00 \cdot 10^{-7}$	$\bar{7}{\cdot}845$
I	15	0·300	$6{\cdot}48 \cdot 10^{-7}$	$\bar{7}{\cdot}812$
I	15	0·387	$5{\cdot}52 \cdot 10^{-7}$	$\bar{7}{\cdot}742$
I	15	0·458	$4{\cdot}98 \cdot 10^{-7}$	$\bar{7}{\cdot}697$
I	15	0·548	$4{\cdot}42 \cdot 10^{-7}$	$\bar{7}{\cdot}646$
II	15	0·15	$1{\cdot}07 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}029$
II	15	0·18	$1{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}019$
II	15	0·205	$0{\cdot}93 \cdot 10^{-6}$	$\bar{7}{\cdot}970$
II	15	0·23	$0{\cdot}88 \cdot 10^{-6}$	$\bar{7}{\cdot}946$
III	20	0·29	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}066$

Tabelle 20. Fortsetzung.

Methode	t in Grad	$\sqrt{\mu}$	K	$\log K$
Diaquokobaltiion				
II	15	0·036	$4{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}66$
II	15	0·048	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}62$
II	15	0·057	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}56$
II	15	0·073	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}68$
II	15	0·050	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}72$
II	15	0·112	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}62$
II	15	0·180	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}49$
II	15	0·036	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}84$
II	15	0·110	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}58$
III	15	0·29	$2{\cdot}06 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}31$
III	20	0·29	$3{\cdot}06 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}48$
Triaquokobaltiion				
III	15	0·29	$7{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}88$
III	20	0·29	$15{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$\bar{5}{\cdot}19$
Tetraquokobaltiion				
III	15	0·29	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	$\bar{4}{\cdot}2$
III	20	0·29	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$\bar{4}{\cdot}5$
Roseorhodiumion				
I	15	0·245	$5{\cdot}36 \cdot 10^{-7}$	$\bar{7}{\cdot}73$
I	15	0·346	$3{\cdot}96 \cdot 10^{-7}$	$\bar{7}{\cdot}60$
Aluminiumion				
I	15	0·35	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}74$
Chromiion				
III	15	0·28	$7{\cdot}04 \cdot 10^{-5}$	$\bar{5}{\cdot}84$
III	15	0·33	$6{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$	$\bar{5}{\cdot}82$
III	20	0·28	$9{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$	$\bar{5}{\cdot}96$
Ferriion				
II	15	0·09	$2{\cdot}36 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3}{\cdot}37$
II	15	0·11	$2{\cdot}54 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3}{\cdot}41$
II	15	0·32	$3{\cdot}16 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3}{\cdot}50$
III	15	0·29	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3}{\cdot}53$

Die Daten für das Roseo- und Diaquoion bei 15° sind in Fig. 3 und 4 dargestellt. Es geht aus diesen Figuren hervor, dass die drei verschiedenen Methoden gut übereinstimmende Werte ergeben haben.

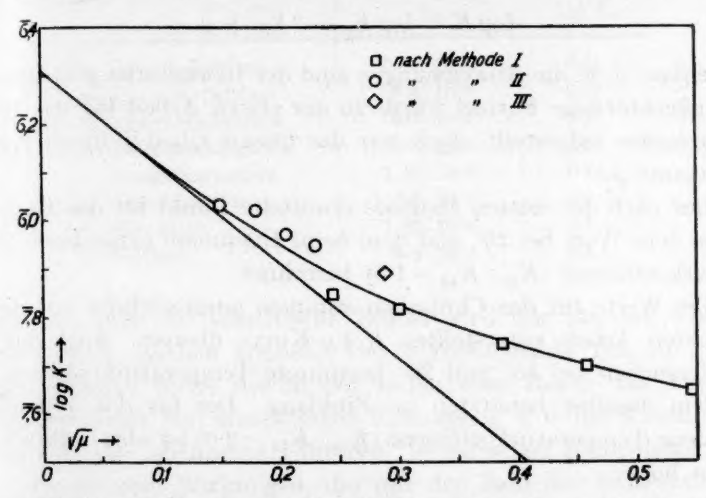


Fig. 3. Dissoziationskonstante des Roseoions. ⊡ nach Methode I. ⊙ nach Methode II. ◇ nach Methode III.

Ferner ersehen wir, dass die Werte der Dissoziationskonstanten mit steigender Konzentration stark abnehmen. Dies ist mit der neueren Theorie des Salzeffekts in Übereinstimmung. Wie in der ersten Abhandlung abgeleitet wurde, ist mit zunehmender Verdünnung eine der Debye-Hückelschen Theorie entsprechende Annäherung an die Grenzgleichung:

$$\log K = \log K_0 - 2\sqrt{\mu}$$

zu erwarten. Diese Gleichung ist in der Figur durch die aufgezogene Gerade repräsentiert, und mit der entsprechenden Grenzneigung ist die Lage der experimentellen Punktur auch gut verträglich.

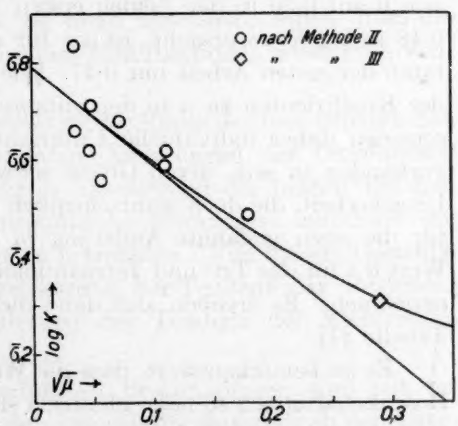


Fig. 4. Dissoziationskonstante des Diaquotetramminkobaltiions. ⊙ nach Methode II. ◇ nach Methode III.

Wie zu erwarten, zeigt sich mit steigender Konzentration positive Abweichung vom Idealgesetz. Für die beiden Ionen sind diese Abweichungen jedenfalls bis $\sqrt{\mu} = 0{\cdot}25$ durch die Gleichung:

$$\log K = \log K_0 - 2\sqrt{\mu} + \mu$$

darstellbar, d. h. die Abweichungen sind der Ionenstärke proportional. Eine gleichförmige Formel wurde in der ersten Arbeit für das Hexaquochromion aufgestellt, doch war das lineare Glied in dieser Formel $4\,\mu$ anstatt μ.

Der nach der dritten Methode ermittelte Punkt für das Roseoion ist aus dem Wert bei 20° und dem beim Diaquoion gefundenen Temperaturkoeffizient ($K_{20} : K_{15} = 1{\cdot}5$) berechnet.

Die Werte für das Chromiion stimmen ausgezeichnet mit der in der ersten Arbeit aufgestellten K-$\sqrt{\mu}$-Kurve überein. Auch der aus den Versuchen bei 15° und 20° bestimmte Temperaturkoeffizient ist mit dem daselbst benutzten im Einklang. Der für das Triaquoion gefundene Temperaturkoeffizient ($K_{20} : K_{15} = 2{\cdot}0$) ist aber wahrscheinlich zu hoch.

Aus der oben angegebenen Gleichung für das Roseo- und Diaquokobaltiion oder der graphischen Darstellung, lässt sich auf die K_0-Werte, d. h. die Dissoziationskonstante bei unendlicher Verdünnung extrapolieren. Für die übrigen Ionen ist eine solche Extrapolation mit grösserer Unsicherheit verbunden. Während eine Änderung in $\sqrt{\mu}$ von 0 auf 0·30 in den beiden ersten Fällen eine Änderung von etwa 0·48 in $\log K$ verursacht, ist sie für das Chromiion nach den Resultaten der ersten Arbeit nur 0·27. Wie auch durch die Verschiedenheit der Koeffizienten zu μ in den entsprechenden Gleichungen angezeigt, scheinen daher individuelle Unterschiede bei höherer Konzentration vorhanden zu sein, deren Grösse schwierig zu schätzen ist. Mit einer Unsicherheit, die doch wahrscheinlich 0·1 nicht übersteigt, können wir für die oben genannte Änderung in $\log K$ von $\sqrt{\mu} = 0$ bis 0·3 den Wert 0·4 für das Tri- und Tetraaquoion, und 0·3 für die Hexaquoionen annehmen. Es ergeben sich dann die folgenden Werte für K_0 (siehe Tabelle 21).

Es ist bemerkenswert, dass die Werte für das Roseorhodium- und Roseokobaltiionen so nahe identisch sind. Wenn wir vom Roseo- zum Diaquotetramminkobaltiion übergehen, wird die Säurekonstante aber bedeutend grösser. Ein Teil dieses Effekts ist statistischer Art, indem das erste Ion eine „zweibasische“ und das zweite eine „vierbasische“

Tabelle 21.

Dissoziationskonstante K_0 bei unendlicher Verdünnung und $t = 15°$.

	K_0	$\log K_0$
1. Roseokobaltiion	$2{\cdot}04 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}31$
2. Diaquokobaltiion . . .	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}79$
3. Triaquokobaltiion . . .	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-5}$	$\bar{5}{\cdot}3$
4. Tetraquokobaltiion . .	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$\bar{4}{\cdot}6$
5. Roseorhodiumion . . .	$1{\cdot}38 \cdot 10^{-6}$	$\bar{6}{\cdot}14$
6. Aluminiumion	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$\bar{5}{\cdot}1$
7. Chromiion	$1{\cdot}26 \cdot 10^{-4}$	$\bar{4}{\cdot}1$
8. Ferriion	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	$\bar{3}{\cdot}8$

Säure ist; aber der statistische Effekt wird nur für den Faktor 2 Rechenschaft machen können. Der übrigbleibende Teil ist „chemischer“ Natur. Wenn wir in der Reihe vom Roseo- bis Tetraquodiamminion mit den statistischen Faktoren 2, 4, 6 und 8 rechnen, ergeben sich als „chemische Faktoren“ in derselben Reihenfolge 1, 1·5, 3·3 und 50, also Wirkungen, die mit der Zahl der Wassermoleküle ausserordentlich stark ansteigen. Aus diesen Zahlen lässt sich auf eine sehr grosse Säurestärke des Hexaquokobaltiions extrapolieren.

Übrigens müssen wir uns erinnern, dass das Di-, Tri- und Tetraaquoion in stereomeren Modifikationen auftreten kann, und dass solche möglicherweise in den untersuchten Lösungen in Gleichgewicht miteinander vorgelegen haben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Dissoziationskonstanten der einzelnen Modifikationen wesentlich voneinander abweichen können.

Dass die Änderung der Acidität in der Reihe der hier behandelten Aquoionen mit den oben erwähnten Änderungen der Oxydationstendenz symbat verläuft, macht es naheliegend die beiden Erscheinungen als durch gleiche elektrostatische Wirkungen innerhalb des komplexen Moleküls verursacht zu betrachten. Von diesem Gesichtspunkt muss nämlich eine Vergrösserung der Tendenz der Protonenentbindung mit einer Verminderung der Tendenz der Elektronenentbindung verbunden sein.

Die in dieser Arbeit ausgeführten Bestimmungen sind mit besonderer Rücksicht auf die mit den Dissoziationskonstanten der Aquoionen zusammenhängenden katalytischen Phänomene der entsprechenden Hydroxobasen ausgeführt, worüber in einer nachfolgenden Ab-

handlung berichtet werden soll. Gleichzeitig mag sie als ein Beispiel der Behandlung von Gleichgewichten nach der modifizierten Auffassung des Säure-Basenbegriffs dienen können.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die Säuredissoziationskonstanten einer Reihe von dreiwertigen Aquoionen sind nach drei verschiedenen Methoden ermittelt worden.

2. In den Fällen, wo die experimentelle Genauigkeit ausreichend ist, wurde die theoretisch vorausgesagte starke Abnahme der Konstanten mit steigender Salzkonzentration nachgewiesen.

Kopenhagen, Februar 1928.

Zur Kenntnis der Triglyceride.

Von

K. Loskit.

(Eingegangen am 20. 3. 28.)

In vorliegender Arbeit sind folgende Triglyceride untersucht worden: Tristearin, Tripalmitin, Trimyristin, Trilaurin, Tricaprin, Tricaprylin, Tricaproin, Tributyrin und Triacetin. Bei der Untersuchung habe ich zwei Ziele im Auge gehabt, und zwar:

1. die Aufklärung der Polymorphiefrage der Triglyceride;
2. die Aufklärung der Löslichkeitsbesonderheiten der Triglyceride.

Bei der Behandlung der ersten Frage sind die Krystallisationsfaktoren und die Modifikationen der Triglyceride untersucht worden.

Lineare Krystallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) der Triglyceride.

Die Versuchsbedingungen sind die üblichen gewesen. Die U-Röhren hatten einen inneren Durchmesser von 1 bis 2 mm. Für Tristearin ist der maximale Wert der K.-G. 1·2 mm in 1 Minute, und liegt zwischen 59° bis 60°. Zwischen 55° bis 56·2° ist die K.-G. unmessbar klein, ebenso von 68° an bis zum Schmelzpunkt. Auf diesen Strecken krystallisiert der Stoff spontan. Zwischen 56·2° bis 58·2° stimmen die Messungsresultate nicht überein. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass hier das Entstehungsgebiet der Mittelmodifikation (vom Schmp. 65°) liegt. Die K.-G.-Kurve gehört der stabilen Modifikation an (Schmp. 71° bis 72°). Bei nachfolgenden Triglyceriden gehört die K.-G.-Kurve ebenso der stabilen Modifikation an. Für Tripalmitin ist der maximale Wert der K.-G. 0·6 mm in 1 Minute; er liegt zwischen 55° bis 56°. Bei Trimyristin und Trilaurin ist die K.-G. nicht messbar: es beginnt immer die spontane Erstarrung, ehe die K.-G. messbar ist. Bei Tricaprin liegt der maximale Wert zwischen 17° bis 16·5° und ist gleich 1·47 mm in 1 Stunde. Bei Tricaprylin vergrössern sich die einzelnen Krystallkeime bei —21° (*NaCl* und Eis) in 1 Stunde linear um 2·0 mm. Bei Tricaproin, Tributyrin und Triacetin ist die K.-G. nicht messbar.

Bei den untersuchten Triglyceriden ist also die K.-G. sehr klein; der maximale Wert gehört dem Tristearin an und ist gleich 1·2 mm in 1 Minute. Bei nachfolgenden Triglyceriden wird dieser Faktor immer kleiner, bis er zuletzt ganz verschwindet.

Das spontane Krystallisationsvermögen.

Das spontane Krystallisationsvermögen wird von der Keimzahl bedingt. Für diese Zahl habe ich keine direkte Ablesung der Zahl der entstehenden Keime vorgenommen, sondern nur die Zeit notiert, während welcher die ersten sichtbaren Keime entstehen. Diese treten beim Tristearin zuerst auf:

bei 67° bis 68° nach $^3/_4$ Stunde,
,, 65° ,, 20 Minuten,
,, 62° ,, 10 ,, ,
,, 60° ,, einigen Minuten.

Die beiden instabilen Modifikationen von Tristearin krystallisieren nur spontan. Bei der Modifikation vom Schmp. 65° erfolgt die Erstarrung im Entstehungsgebiete — also zwischen 55° bis 58° — in 5 bis 10 Minuten. Die am niedrigsten schmelzende Modifikation (Schmp. 55°) erstarrt bei 53° bis 54° in kleinen Mengen im Lauf von einigen Sekunden; die Unterkühlung reicht gewöhnlich bis zu dieser Temperatur, also bis zu 53° bis 54°.

Gleich der linearen K.-G. vermindert sich beim Entfernen von Tristearin das spontane Krystallisationsvermögen, die Neigung zur Unterkühlung wird aber grösser. Das spontane Krystallisationsvermögen von Tripalmitin und Trimyristin, sowie die Entstehungsbedingungen ihrer Modifikationen sind denen des Tristearin ähnlich. Die Unterkühlung reicht beim Tripalmitin gewöhnlich bis zu etwa 43°, beim Trimyristin bis zu etwa 32°; dann erstarren diese beiden in der Form der am niedrigsten schmelzenden Modifikation. Die Mittelmodifikation des Tripalmitin krystallisiert zwischen 46° bis 48°, des Trimyristin zwischen 37° bis 40°.

Bei Trilaurin, Tricaprin und Tricaprylin wird das spontane Krystallisationsvermögen noch kleiner. Bei Tricaprin erscheinen die ersten sichtbaren Keime bei 17° nach 7 Stunden, bei 10° nach mehreren Minuten; bei — 21° erfolgt die Erstarrung in wenigen Sekunden. Bei Tricaprylin entstehen die ersten sichtbaren Keime bei — 21° nach $1^1/_2$ Stunden. Bei — 60° (festes CO_2) und — 72° (CO_2 und Äthylalkohol) erstarrt es sogleich als instabile Modifikation.

Tricaproin, Tributyrin und Triacetin erstarren bei — 60° und — 72° glasig. Das Tricaproin krystallisiert bei — 60° und — 72° sehr langsam; bei — 72° krystallisiert es in 12 Stunden etwa zur Hälfte. Tributyrin und Triacetin konnte ich bei — 55° nur teilweise zum Krystallisieren bringen; bei — 60° und bei 72° verschwand aber der auskrystallisierte Teil, anstatt dessen erschien das Glas. Also wandelt sich bei den letzten zwei Triglyceriden der auskrystallisierte Teil in die glasige Form um. Den Schmelzpunkt des Tricaproins konnte ich nicht finden, weil hier der Unterschied zwischen den Aggregatzuständen kein scharfer ist: beim Schmelzen erfolgt ein allmählicher Übergang in die flüssige Form. Die krystallinische und die glasige Form des Tricaproins befinden sich beinahe im Gleichgewichtszustande.

Die Modifikationen und die Polymorphiefrage der Triglyceride.

Im folgenden gebe ich eine tabellarische Zusammenstellung der Modifikationen mit Angabe der Endschmelzpunkte:

	Instabil (untere Modifikation) in Grad	Instabil (Mittelmodifikation in Grad	Stabil in Grad
Tristearin . .	55·0	65·4	71·8
Tripalmitin .	45·4	55·0	64·8
Trimyristin .	47·0	48·5	56·5
Trilaurin . .	36·4	—	46·4
Tricaprin . .	25·0	—	31·0
Tricaprylin .	— 21	—	8·3
Tricaproin . .	erstarren glasig		
Tributyrin . .	erstarren glasig		
Triacetin . .	erstarren glasig		

Die stabile Modifikation schmilzt in einem Zwischenraum von etwa 0·8° bis 1°. Bei instabilen Modifikationen ist das Schmelzungsintervall grösser; es vergrössert sich allmählich bei den einfacheren Triglyceriden.

Wie zu erwarten, zeigt die Anzahl der Modifikationen eine kontinuierliche Änderung in der Reihe der untersuchten Triglyceride. Die ersten drei haben je drei Modifikationen, die folgenden drei haben je zwei Modifikationen, wobei die Modifikation, welche der Mittelmodifikation der vorigen entsprechen würde, wegfällt. Die instabilen Modifikationen werden allmählich weniger beständig. Die letzten drei erstarren vorwiegend glasig. In der Reihe der Triglyceride sind also

diejenigen, denen man einen einfacheren Bau zuschreibt, weniger krystallisationsfähig als die komplizierteren.

Die stabile Modifikation krystallisiert in Form von Nadeln oder Rhomben. Die Krystalle sind bei den ersten drei Triglyceriden immer mikroskopisch klein. Die nachfolgenden krystallisieren besser. Bei meinen Versuchen habe ich das Tristearin vom Endschmp. 71·6° bis 71·8° etwa 60mal aus Benzol umkrystallisiert; dabei stieg der Endschmelzpunkt höchstens bis auf 72°. Beim Reinigen von Trilaurin erfolgt eine ähnliche merkbare Erhöhung des Endschmelzpunkts nach etwa zehnmaligem Umkrystallisieren.

Die Mittelmodifikation krystallisiert in Sphärolithenform, die nur zwischen gekreuzten Nicols sichtbar sind. Die am niedrigsten schmelzende Modifikation krystallisiert in Aggregaten, die ebenso zwischen gekreuzten Nicols sichtbar sind und dort Kreuz zeigen. Beide instabilen Modifikationen sind halbdurchsichtig.

Die instabilen Modifikationen sind bei Zimmertemperatur beständig. Nur ganz in der Nähe des Schmelzpunktes (1° bis 2° darunter) erleiden sie bald die Umwandlung. Bei den einfacheren Triglyceriden wird die Neigung zur Umwandlung grösser. Die Umwandlung geschieht spontan. Die Berührung mit der stabilen Modifikation übt keinen merkbaren Einfluss auf die Umwandlung aus. Die Umwandlung geht immer in der Richtung der Bildung von stabiler Modifikation vor sich, in umgekehrter Richtung aber nicht. Die Modifikationen der Triglyceride liegen also unter gewöhnlichem Drucke im Verhältnisse der Monotropie zueinander.

Über die Löslichkeitsbestimmungen.

Da quantitative Bestimmungen über die Löslichkeit der Triglyceride bisher noch völlig fehlten, so habe ich ihre Ausführung für gewöhnliche Lösungsmittel vorgenommen. Nebenbei behielt ich die Bedingungen der Ausscheidung von instabilen Modifikationen im Auge. Bei der Ausführung von quantitativen Messungen kamen folgende drei Methoden in Anwendung:

1. Die Methode, nach welcher Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren gemacht werden, wobei der Endschmelzpunkt des Gemisches beobachtet wird; diese Methode wurde, wie es scheint, zuerst von ALEKSEJEFF[1]) angewandt; auf den Kurven sind diese Bestimmungen mit Kreuzen bezeichnet.

[1]) ALEKSEJEFF, J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 9, 208. 1877.

2. Die **thermische Methode**; die Resultate sind mit **Punkten** bezeichnet.

3. Die **Methode der chemischen Analyse**; die Resultate sind mit **Ringen** bezeichnet.

Bei den Bestimmungen nach der ALEKSEJEFFschen **Methode** wurden Glasröhren von einem inneren Durchmesser von 6 bis 10 mm benutzt. Sie wurden an einem Ende zugeschmolzen und am anderen ausgezogen, danach mittels Salzsäure ausgewaschen und sorgfältig getrocknet. Dann folgte die Abwägung der Röhren und die Füllung mit Substanzen. Die Gesamtmenge des Triglycerids und des Lösungsmittels betrug meistens 1 bis 5 g. Die Erwärmung geschah im Wasserbade, dessen Temperatur gesteigert wurde, etwa um 1° in 1 Stunde. Die Röhren müssen bei den Bestimmungen stets in Bewegung gehalten werden.

Die Bestimmungen nach der **thermischen Methode** wurden in Probiergläsern vorgenommen, die etwa 18 cm lang und 2 cm breit waren. Durch einen Pfropfen war ein Thermometer und Rührer (aus Metall oder Glas) eingeführt. Die Substanzen — das Triglycerid, sowie das Lösungsmittel — wurden stets abgewogen. Am geeignetsten ist es, die Gesamtmenge der Substanz zwischen 15 bis 30 g zu halten. Bei verdünnten Lösungen ist diese Methode identisch mit der kryoskopischen Methode, da in diesem Falle eine konstante Temperatur beobachtet wird. Bei Mengen von über 10% des gelösten Stoffes wurde nicht die konstante Temperatur beobachtet, sondern der Endschmelzpunkt.

Bei der **Methode der chemischen Analyse** wurde von der gesättigten, abgesetzten Lösung mittels einer Pipette eine Menge der Lösung abgehoben, dann abgewogen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der Rückstand gewogen.

Von diesen drei Methoden ist die Methode der chemischen Analyse am wenigsten genau. Die Triglyceride sind Stoffe von kolloidalem Charakter und bilden leicht Schichten von verschiedener Dichte. Genauer ist die ALEKSEJEFFsche Methode. In konzentrierten Lösungen zeigt diese Methode eine Verspätung im Vergleich mit der thermischen Methode, so dass der Endschmelzpunkt bis zu etwa 1° höher zu liegen kommt. Diese Methode hat einige Vorzüge: 1. Nach dieser Methode kann man Bestimmungen in der Nähe des Siedepunkts des Lösungsmittels und sogar bei höheren Temperaturen vornehmen. 2. Diese Methode ist geeignet, die Löslichkeit von Modifikationen nachzu-

prüfen, da das Abkühlen in Röhren unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden kann. Die thermische Methode, bei der das Gemisch des Triglycerids mit dem Lösungsmittel als ein binäres Gemisch betrachtet wird, ist die genaueste. Diese Methode ist bei verdünnten Lösungen mit der kryoskopischen Methode identisch, so dass sie in diesem Falle ebenso genau ist. Bei höheren Konzentrationen sind die Schwankungen meistens um 0·1° bis 0·2°.

Der Schmelzpunkt des Benzols lag bei 5·41°.

Die Löslichkeitskurven der Triglyceride haben eine Besonderheit: es gibt auf diesen Kurven meistens keine Erniedrigung des Schmelzpunkts des Lösungsmittels. Es gelingt nicht, für die instabilen Modifikationen Löslichkeitskurven zu konstruieren; auf den Kurven mit dem Lösungsmittel Benzol kann man jedoch auf einer Strecke das gleichzeitige Vorhandensein von instabilen und stabilen Modifikationen nachweisen. Die Kurven bestehen dann aus zwei Teilen. Bei Tristearin- und Tripalmitinlösungen scheiden sich instabile Modifikationen aus den Lösungen niemals aus: bei diesen Triglyceriden wandeln sich instabile Formen bei Berührung mit den Lösungsmitteln in die stabile Form um. Diese Erscheinung ist von katalytischem Charakter. Sie verschwindet allmählich bei den nachfolgenden Triglyceriden. Die Unterkühlung ist bei Tristearin-, Tripalmitin- und Trimyristinlösungen sehr klein: bis zu etwa 2° bis 3°. In verdünnten Lösungen reicht die Unterkühlung bis zu etwa 10°. Die nachfolgenden Triglyceride sind zur Unterkühlung mehr geneigt. Bei Trilaurin und Tricaprin reicht die Unterkühlung — ebenso in konzentrierten wie in verdünnten Lösungen — bis zu etwa 10°. Es scheidet sich bei diesen zuerst die instabile Modifikation aus; dann erfolgt die Umwandlung in die stabile Modifikation, und die Temperatur fängt dabei an zu steigen.

Bei Tricaproin, Tributyrin und Triacetin erstarren konzentrierte Lösungen mit Benzol glasig; bei ihnen sind die Kurven fortgeführt, bis man noch eine schwache Krystallisation beobachten konnte.

Die Gemische des Tristearins mit Äthylalkohol, welche über 2% Tristearin enthalten, bilden beim Schmelzen zwei Schichten. In derselben Weise bilden zwei Schichten Gemische des Tricaprins mit demselben Lösungsmittel, welche über 10% Tricaprin enthalten. In diesen Fällen sind die Temperaturen angegeben, bei denen die Emulsion aufhört.

Unter *a* steht stets der Prozentgehalt des Gemisches an dem zuerst genannten Stoffe.

Löslichkeitsbestimmungen.

1. Tristearin und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade
50·07	50·3
67·51	57·7
92·31	69·3

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
0·45	14·5	18·91	38·1
2·86	23·8	27·08	41·5
5·07	26·7	42·01	46·5
8·92	33·0	37·11	44·7
14·85	36·4	32·20	43·0
16·86	37·7	29·10	41·8
2·64	24·0	88·51	66·2
4·58	27·1	82·39	63·2
1·28	20·1	75·72	60·4
11·67	34·5	70·84	58·1
13·31	35·5	66·06	56·1
22·23	39·6	62·81	54·7
1·49	21·0	59·18	53·2
3·20	24·8	51·84	50·6
6·22	29·4	44·58	47·8
10·57	33·6		

Bestimmungen nach der Methode der chemischen Analyse.

a	Grade	*a*	Grade
1·42	13·9	3·28	18·0
1·47	15·7	4·20	20·0
2·39	19·3	22·18	41·4

2. Tripalmitin und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade
20·61	29·0
74·68	51·2
78·93	53·3
84·63	56·4
90·61	59·8

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
1·74	13·7	59·85	44·0
3·04	16·6	54·94	42·0
4·61	18·3	44·08	37·8
7·49	21·1	41·11	36·4
9·69	22·8	75·18	50·6
13·07	24·7	69·43	48·0
16·43	26·4	62·60	45·1
20·99	28·1	57·73	42·7
30·40	32·1	47·90	38·6
63·85	45·8	43·12	36·5
55·46	42·0	39·29	35·2
48·07	38·4	77·38	51·0
37·11	34·3	68·71	46·4
25·30	29·5	63·43	44·8

Bestimmungen nach der Methode der chemischen Analyse.

a	Grade	a	Grade
4·19	16·7	12·46	26·4
8·94	20·0	21·11	25·2
9·04	20·8	25·82	31·8
12·04	25·6		

3. Trimyristin und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	a	Grade
6·09	11·5	56·41	34·2
9·77	13·1	68·22	39·4
19·07	17·8	82·14	46·4
28·37	22·5	92·61	52·0
40·13	27·2		

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
2·29	5·30	42·83	27·7
4·47	5·18	39·68	26·1
3·10	5·09	35·85	24·9
4·39	4·98	31·04	22·8
5·54	4·91; 10·0	27·02	21·2
4·26	5·19	75·67	42·3
6·74	4·93; 11·4	71·24	40·2
5·57	5·01; 10·0	64·69	37·2
9·49	12·9	59·74	34·7
7·56	11·3	54·94	33·0
12·03	14·1	49·76	30·9
14·50	15·5	46·37	29·3
21·94	19·1		

Bestimmungen nach der Methode der chemischen Analyse.

a	Grade
20·96	18·0
25·10	18·0

4. Trilaurin und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	a	Grade
8·16	4·7	68·9	29·4
20·6	7·8	76·31	33·2
28·4	11·0	80·16	35·4
42·3	17·6	80·29	35·4
54·8	22·8	94·07	43·4

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
1·96	5·22	37·21	14·3
3·90	5·12	41·29	16·0
5·86	4·93	46·05	18·0
7·58	4·74	52·44	21·0
9·22	4·55	58·75	23·9
12·38	4·1	62·73	25·8
13·91	3·9	69·71	29·5
15·40	3·7	74·30	31·7
17·79	3·4; 6·0	79·06	33·4
19·92	3·1; 7·0	83·97	36·5
23·50	9·0	90·88	39·6
28·25	11·6	91·09	40·3
32·19	12·0	95·74	42·2

Bestimmungen nach der Methode der chemischen Analyse.

a	Grade	a	Grade
28·60	10·1	52·76	18·1
39·48	13·8	55·77	21·5
45·09	17·0		

5. Tricaprin und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	a	Grade
6·85	5·2	51·33	−8·2; +5.2
17·89	3·2	69·53	14·2
29·23	0·6	85·49	23·2
30·57	0·1	91·76	26·7
37·88	−2·1		

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
3·73	5·08	56·00	7·2
5·33	4·88	45·29	2·2
6·98	4·72	83·40	20·7
8·56	4·47	67·33	12·7
13·03	3·8	60·39	9·4
23·50	2·2	93·86	26·7
33·38	— 0·4	86·88	23·3
41·50	0·9	80·21	19·6
47·64	3·9	73·12	16·0
38·16	— 2·0	64·58	11·6
36·40	— 1·3	58·76	8·8
39·04	— 0·7	53·99	6·4
35·60	— 1·1	48·42	3·7
32·37	0·0	44·06	—4·3; +1·6
70·50	14·4	40·99	—2·8

6. Tricaprylin und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	*a*	Grade
5·73	4·8	60·83	—12·4; —16·7
12·83	3·7	65·70	—10·8; —20·4
26·21	0·8	78·40	—2·8
38·35	— 3·4	93·25	+4·5
50·16	— 8·8		

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
10·14	4·1	34·15	— 1·7
17·01	2·9	48·48	— 7·9
27·20	0·4	56·32	—12·7

7. Tricaproin und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	*a*	Grade
4·90	5·2	51·57	— 8·0
11·26	4·2	63·49	—16
22·46	1·9	78·09	—32
37·88	— 2·0		

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade
14·12	3·5
32·37	— 0·5
43·93	— 4·4

8. Tributyrin und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	a	Grade
8·51	3·8	61·59	— 19·5
18·94	1·5	75·64	— 35
32·93	— 2·8	85·30	(Glas)
45·06	— 8·0		

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
14·04	2·7	39·33	— 5·2
22·16	0·6	45·34	— 8·1
27·66	— 1·0	49·56	—10·7
33·60	— 2·9		

9. Triacetin und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	a	Grade
16·28	+ 1·8	63·87	— 14·6
29·90	— 1·6	77·14	— 26
30·24	— 1·9	84·20	— 38
47·53	— 7·2		

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
9·74	3·2	46·90	— 6·8
18·60	1·3	52·31	— 9·0
24·96	— 0·2	62·13	—14·0
30·76	— 1·7	8·73	3·51
35·81	— 3·0	15·91	2·0
42·19	— 5·0		

10. Tristearin und Äthyläther.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	*a*	Grade
9·34	37·7	46·91	50·6
14·25	40·3	53·21	52·8
17·94	41·9	60·03	55·3
23·03	44·3	66·84	57·5
26·20	44·6	72·55	60·2
33·34	46·7	79·96	63·3
39·00	48·9	83·54	65·1
44·35	49·8	91·83	68·7

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
0·51	25·5	1·31	28·5
2·11	31·2	1·64	29·8
1·56	28·0	3·72	33·8
0·98	27·4	7·04	35·5
3·54	32·7	4·80	34·0
6·07	35·2		

11. Tripalmitin und Äthyläther.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	*a*	Grade
8·88	31·8	51·87	45·8
14·13	34·8	58·12	47·5
21·86	37·2	58·94	47·8
26·13	38·9	65·76	49·7
32·62	40·3	71·40	52·7
38·52	42·1	80·42	55·7
42·07	43·2	86·98	58·6
48·83	44·6	87·54	59·0
50·71	45·3	94·47	62·1

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
0·75	19·0	2·12	24·8
3·71	26·9	3·70	27·4
6·04	29·4	7·51	30·6
1·08	21·8	10·87	32·4
4·49	28·0	4·30	27·6
8·10	31·0	14·06	33·8

Bestimmung nach der Methode der chemischen Analyse.

a	Grade
0·95	16·7

12. Trimyristin und Äthyläther.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	*a*	Grade
47·5	35·7	74·89	44·1
56·3	38·2	84·3	48·4
71·5	43·1	90·4	51·2

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
0·57	6·7	50·53	35·7
1·08	10·3	43·53	33·7
1·88	13·3	34·73	31·0
2·60	15·1	29·80	29·9
3·57	16·5	24·46	28·0
4·76	18·0	70·20	41·7
5·89	19·4	65·16	40·3
7·51	20·9	57·81	37·7
9·54	22·2	52·43	36·2
11·85	23·6	47·75	34·2
15·12	25·3	46·61	34·3
18·24	26·5	40·10	32·4

13. Trilaurin und Äthyläther.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade
70·73	32·8
82·81	37·2
88·59	40·7
95·50	44·2

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
0·57	— 7·2	30·81	18·3
1·23	— 3·0	24·24	16·0
2·25	0·8	56·37	26·5
3·57	3·7	49·78	24·4
3·03	2·7	45·46	23·1
6·56	7·6	72·65	32·0
37·21	20·7	64·69	29·4
4·44	5·1	60·28	28·0
8·36	9·0	53·95	25·7
11·53	10·8	89·9	40·0
15·49	12·9	84·3	37·4
19·93	14·5	79·3	35·1
41·81	22·1	73·1	32·8
34·42	19·9		

14. Tricaprin und Äthyläther.

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
3·46	−14·2	45·92	7·8
5·19	−11·2	41·73	6·4
6·67	− 9·5	48·43	8·5
6·73	− 9·6	36·03	4·6
14·64	− 3·7	94·2	26·7
25·36	1·2	87·9	23·9
10·69	− 6·0	83·3	21·7
17·20	− 2·0	78·8	19·7
21·57	− 0·3	73·2	17·5
30·40	+ 3·0	69·2	15·9
65·24	14·4	65·8	14·5
61·44	12·9	95·9	27·4
59·06	12·1	90·3	24·7
56·06	11·1	82·6	21·1
51·89	9·8	76·03	18·2
48·82	8·7	73·48	17·2

15. Tristearin und Chloroform.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade
75·98	62·7
81·62	65·7
92·92	69·2

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
0·46	− 3·4	34·66	40·4
1·94	6·0	30·37	37·5
3·69	10·9	28·07	35·9
1·63	6·6	67·07	58·2
3·09	8·6	60·77	55·1
4·52	11·9	57·52	53·1
6·34	14·8	49·31	49·7
8·46	17·3	40·99	44·2
10·85	20·3	37·85	42·4
12·59	22·9	68·96	59·0
15·71	25·8	60·66	54·8
19·21	29·1	55·27	52·3
22·24	31·7	45·62	46·7
25·11	33·8	74·15	61·0
40·16	43·8	64·93	56·9

16. Tripalmitin und Chloroform.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade
67·60	50·6
77·10	55·2
84·04	58·2
89·71	60·5

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
3·08	2·5	42·90	35·6
5·21	6·1	37·67	32·3
7·38	8·8	34·91	30·8
9·72	11·1	31·60	28·3
12·13	13·5	52·38	41·9
11·25	12·4	46·47	38·0
15·88	16·2	65·83	48·1
18·40	18·6	60·60	46·8
21·55	21·1	57·35	43·8
24·24	23·3	71·08	52·4
28·47	26·2	64·74	48·0
60·42	46·4	57·10	43·8
48·73	39·3	54.72	42·6
45·78	36·6		

Bestimmung nach der Methode der chemischen Analyse.

a	Grade
16·17	14·8

17. Trimyristin und Chloroform.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade
87·02	50·4
89·29	51·7

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
3·98	— 8·0	81·48	46·6
6·12	— 4·7	73·33	43·2
8·22	— 1·6	58·52	35·3
10·79	0·9	53·69	32·8
15·04	5·5	51·29	31·7
10·00	0·4	47·88	29·6
9·07	— 0·7	44·20	27·1

Bestimmungen nach der thermischen Methode (Fortsetzung).

a	Grade	a	Grade
12·82	3·2	40·29	24·3
16·21	6·5	37·44	22·6
19·92	9·7	34·32	20·5
26·36	14·8	91·08	51·2
21·46	10·6	84·87	49·2
29·52	16·7	80·98	47·1
32·25	19·2	72·08	43·3
40·67	24·3	67·53	40·9
38·04	22·6	62·90	38·1

18. Trilaurin und Chloroform.

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
13·09	—12·5	46·85	17·4
14·50	—11·0	49·41	19·3
17·05	— 8·1	94·28	42·5
15·53	— 9·5	90·50	41·3
21·16	— 3·9	84·42	38·5
35·51	8·3	79·90	36·9
18·17	— 6·9	76·56	34·9
20·02	— 5·1	72·62	32·8
20·83	— 4·1	69·65	31·4
23·32	— 1·6	66·00	29·8
25·29	0·0	62·28	27·3
28·12	2·8	58·52	25·2
30·90	5·1	55·15	23·1
35·90	9·2	51·61	20·7
38·00	11·0	48·86	18·6
42·43	14·3		

19. Tristearin und Schwefelkohlenstoff.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade
56·48	52·0
64·58	55·5
71·98	59·8
81·20	63·8
86·04	66·3

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
1·38	21·5	11·05	34·0
2·81	28·2	15·84	36·1
4·96	30·8	24·82	39·6

Bestimmungen nach der thermischen Methode (Fortsetzung).

a	Grade	*a*	Grade
9·97	33·9	48·38	48·1
0·63	16·7	39·89	45·0
4·58	30·2	34·00	42·8
17·99	38·0	31·31	42·1
1·06	19·6	25·82	39·8
2·09	25·8	56·51	51·4
4·70	30·0	52·44	49·8
7·54	31·7	44·94	46·7

20. Trimyristin und Schwefelkohlenstoff.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	*a*	Grade
62·98	37·0	81·52	46·1
69·24	40·7	89·33	50·6
74·70	42·8	93·95	53·4
77·97	44·2		

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
0·51	— 0·2	23·99	19·9
1·10	3·1	32·13	23·5
1·93	5·7	36·58	25·2
3·68	8·8	41·25	27·2
5·78	10·9	44·97	28·8
8·88	13·4	49·70	30·2
12·43	15·6	54·09	32·1
16·27	17·2	57·36	33·4
19·79	18·7		

21. Trilaurin und Schwefelkohlenstoff.

Bestimmung in zugeschmolzener Röhre.

a	Grade
87·94	39·8

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
0·65	— 9·8	36·63	15·6
1·95	— 4·2	44·68	18·8
6·88	2·5	49·68	20·8
27·20	12·2	55·02	22·9
1·10	— 6·5	59·75	25·0

Bestimmungen nach der thermischen Methode (Fortsetzung).

a	Grade	a	Grade
3·33	— 1·1	91·85	40·7
10·37	4·8	86·20	37·9
5·19	1·1	81·00	35·0
9·47	4·4	77·83	33·2
13·75	6·7	73·54	31·4
18·35	8·8	68·34	28·7
22·48	10·5	64·98	27·2
26·17	11·6		

22. Tricaprin und Schwefelkohlenstoff.

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
9·49	— 9·4	41·86	2·8
12·12	— 7·9	39·93	2·1
9·98	— 9·0	35·91	0·7
14·15	— 6·9	44·99	4·1
19·21	— 4·8	38·69	1·8
24·70	— 2·6	64·6	12·4
32·38	0·0	70·0	14·8
27·3	— 1·7	74·70	17·1
40·7	+ 2·8	90·4	24·5
50·96	6·7	83·5	21·3
55·25	8·6	79·5	19·3
60·03	10·5	94·5	27·2
47·70	5·1		

23. Tristearin und Äthylalkohol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade
0·87	66·8
1·55	66·9

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade
0·074	59·8
0·15	60·8
0·22	62·4

Bestimmung nach der Methode der chemischen Analyse.

a	Grade
0·022	18·0

24. Tricaprin und Äthylalkohol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	a	Grade
29·32	58·5	83·30	65
35·28	60·8	85·24	55
68·40	69	92·61	35
73·80	69		

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	a	Grade
2·01	17·6	0·44	9·5
3·86	20·8	11·83	24·9
5·81	23·4	14·36	25·2
7·44	24·2	0·99	13·8
9·87	25·1	12·72	25·4

Theoretischer Teil.

Die Anomalieerscheinungen der Triglyceride können durch die Annahme der Polymerisation erklärt werden. Die Molekulargewichtsbestimmungen, welche ich beim Konstruieren der Löslichkeitskurven ausgeführt habe, brachten einen ziemlich guten Beweis hierfür. Die Zahlen für Molekulargewichte sind keine konstanten Werte: anfangs sind sie grösser als normal, bald aber werden sie kleiner. Im folgenden sind die Zahlen für Trilaurin in Benzol wiedergegeben. Ähnliche Werte habe ich auch für andere Triglyceride erhalten. Die kryoskopische Konstante des Benzols wurde mit 5·12 angenommen.

Trilaurin (theoretisches Molekulargewicht 638·6).

a	Δt^0	Mol. Gew.
3·90	0·29	687
5·86	0·48	659
7·58	0·67	621
9·22	0·86	600
10·76	1·04	589

A. Grün[1]) hat gefunden, dass Trilaurin eine flüssige Form besitzt, welche ungefähr das halbe Molekulargewicht hat. Bei meinen Untersuchungen konnte ich bei Triglyceriden eine solche Anomalie nicht beobachten. Grüns Versuche sind wahrscheinlich mit unreinen Präparaten angestellt.

[1]) A. Grün, Ber. 45, III, 3691. 1912.

Die ebullioskopischen Bestimmungen der Molekulargewichte sind wegen des kolloidalen Charakters der Triglyceride nicht genügend genau. Die gesamte Erhöhung des Siedepunkts des Lösungsmittels ist klein: so bei Tristearin mit Benzol maximal etwa 2·5°, bei Tristearin mit Äthyläther etwa 0·5°. Es treten bei Erhöhung des Siedepunkts bald Erscheinungen der Überhitzung auf. Ich habe für Molekulargewichte Zahlen bekommen, welche ziemlich nahe zu den normalen liegen. Es kann bei Triglyceriden keine Dissoziation vorliegen[1].

Wahrscheinlich enthalten Triglyceride nach dem kinetischen Verteilungsprinzip verschiedene polymerisierte Teilchen, darunter auch kolloidale. Die kolloidalen Teilchen müssen mit nichtkolloidalen gut mischbar sein, so dass die ersteren als Lösungsmittel für weniger polymerisierte Teilchen dienen. Es ist ja allgemein bekannt, dass im kolloidalen Zustande die Mischbarkeit sehr erhöht ist. Nach dieser Auffassung liegt bei Triglyceriden ein inneres System vor, doch nicht im Sinne der SMITSschen Theorie[2]).

Die Tatsache, dass die Schmelzkurven schon in verdünnten Lösungen eine Steigerung zeigen, findet ihre Erklärung in der Annahme einer starken Polymerisation. Die verdünnten Lösungen der Triglyceride verhalten sich so, als wenn sie konzentrierte Lösungen wären. Aus Lösungen friert bei Erniedrigung der Temperatur das Triglycerid aus, was ein koagulationsähnlicher Vorgang ist. Im unterkühlten Zustande muss das Triglycerid mehr kolloidale Teilchen enthalten, als im krystallinischen. Im festen Zustande enthält die am niedrigsten schmelzende Modifikation am meisten kolloidale Teilchen; sie zeigt im polarisierten Lichte Kreuz, weil sie nämlich ein Gemenge von kolloidalen und krystallinischen Teilchen darstellt; nebenbei bemerkt, muss die Stärke ebenso ein Gemenge von kolloidalen und krystallinischen Teilchen sein.

Die Ursache des unscharfen Schmelzens der Triglyceride liegt in der Beimengung von kolloidalen Teilchen. Von diesem Standpunkte aus wird es auch verständlich, warum von den Krystallisationsfaktoren das spontane Vermögen bei den Triglyceriden vorwiegt. Die katalytische Einwirkung der Lösungsmittel auf die Umwandlung instabiler Modifikationen ist derart, dass bei dieser Einwirkung ein schneller Übergang kolloidaler Teilchen in krystallinische vor sich geht. Wahr-

[1]) Vgl. hierüber: P. WALDEN, Bull. Acad. Sc. Petersburg **6**, **1161** bis **1186**. 1914. Chem. Ztrblt. **1925**, I, 1557. [2]) A. SMITS, Z. physikal. Chem. **129**, **33** bis **57**. 1927.

scheinlich verursachen in Lösungen die kolloidalen Teilchen eine zu starke Erniedrigung des Schmelzpunkts des Lösungsmittels.

Vielleicht können Triglyceride zu den Semikolloiden gezählt werden.

Tributyrin und Triacetin sind bei niedrigerer Temperatur in der Form des Glases beständiger als in der krystallinischen Form. Daher muss bei den Triglyceriden folgender Vorgang umkehrbar sein:

krystallin. Aggregatzustand $\rightleftarrows$ kolloid. Aggregatzustand.

Die Besonderheiten der Krystallisationserscheinungen der Triglyceride stehen — wie es scheint — im Zusammenhang mit denen des Glycerins[1]).

Die Eiweissstoffe sind meistens nur in kolloidaler Form existenzfähig. Wahrscheinlich gibt es bei diesen Stoffen Fälle, bei denen der angeführte umkehrbare Vorgang gleichfalls Gültigkeit hat.

Zusammenfassung.

In vorliegender Arbeit sind die polymorphen Modifikationen und Krystallisationsfaktoren der Triglyceride mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome von Tristearin an bis zu Triacetin untersucht worden. Die Polymorphieerscheinungen entsprechen dem Begriffe der Monotropie.

Es sind 22 Löslichkeitskurven konstruiert worden. Die üblichen Lösungsmittel vereinigen sich nicht mit den Triglyceriden.

Triglyceride sind polymerisiert und von kolloidalem Charakter. Die Ursache der Polymorphie liegt in der Verschiedenheit des Grades der Polymerisation.

Bei Triglyceriden ist folgender Vorgang umkehrbar:

krystallin. Aggregatzustand $\rightleftarrows$ kolloid. Aggregatzustand.

---

[1]) Vgl. G. Gibson und W. Giauque, J. Amer. Chem. Soc. 45, 93 bis 104. Chem. Ztrblt. 1923, III, 343.

Dorpat (Tartu) Estland, Universität.
März 1928.

Über Polymorphie.

Von

K. Loskit.

(Eingegangen am 20. 3. 28.)

Die Untersuchung der Triglyceride (siehe meine Arbeit „Zur Kenntnis der Triglyceride") hat gezeigt, dass bei ihnen die Löslichkeitskurven manchmal aus zwei Teilen bestehen. Diese Erscheinung steht in Verbindung mit dem Vorhandensein von polymorphen Modifikationen. Um nachzuprüfen, ob diese Erscheinung von allgemeiner Bedeutung ist, habe ich in dieser Hinsicht noch einige monotrope Stoffe untersucht. Dazu habe ich folgende drei Löslichkeitskurven konstruiert: Resorcin mit Wasser, Benzophenon mit Benzol und Salol mit Benzol. Es ergab sich, dass bei diesen drei monotropen Stoffen die Löslichkeitskurven tatsächlich eine sprunghafte Veränderung aufweisen. Ausserdem zeigte es sich bei den Molekulargewichtsbestimmungen, dass die Zahlen für Molekulargewichte bei den obengenannten Stoffen mit der Steigung der Konzentration wachsen. Dasselbe bestätigen die Literaturangaben über Molekulargewichte von Resorcin[1]) und von Benzophenon[2]).

Es gibt bei allen untersuchten monotropen Stoffen monomolekulare Teilchen nur in verdünnten Lösungen. Bei Steigung der Konzentration tritt — in Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie — eine Polymerisation ein. Zuletzt erfolgt auf der Löslichkeitskurve ein Sprung. Der zweite Kurventeil gehört der stabilen Modifikation an. Die stabile Modifikation muss am meisten polymerisiert sein; die instabilen Modifikationen sind wahrscheinlich weniger polymerisiert, und um so weniger, je weiter ihr Schmelzpunkt von dem Schmelzpunkt der stabilen Modifikation entfernt ist. Die Löslichkeit vergrössert sich mit der Entfernung des Schmelzpunkts der betreffenden Modifikation von dem Schmelzpunkt der stabilen Modifikation. Es gelingt nicht,

---

[1]) E. Rouyer, C. r. 180, 1934. Chem. Ztrblt. 1925, II, 1152. [2]) Z. B. E. Beckmann, Z. physikal. Chem. 2, 715. 1888.

quantitative Löslichkeitsbestimmungen für die instabilen Modifikationen durchzuführen.

Da die Monotropie und die Enantiotropie eng miteinander verknüpft sind, so muss das Gesagte überhaupt bei der Polymorphie Gültigkeit haben.

Der Sprung von einem Kurventeil zum anderen ist scharf ausgeprägt. Bei Triglyceriden, welche von kolloidaler Art sind, ist der Sprung kein plötzlicher. Der Sprung erfolgt bei 41·6% Resorcin, bei 48% Benzophenon und bei 49·7% Salol.

Die Ansicht von A. Smits[1]) ist nicht zutreffend. Es wäre nach A. Smits zu erwarten, dass die Modifikationen (d. h. die Komponenten des Stoffes, oder einige von ihnen in mehr oder weniger reinem Zustande) mischbar seien. Das ist nicht der Fall: die Modifikationen eines Stoffes sind nicht koexistenzfähig und bilden miteinander keine Gemische.

Die Löslichkeitsbestimmungsmethoden sind in der Arbeit „Zur Kenntnis der Triglyceride" näher beschrieben. Es sei nur noch bemerkt, dass bei krystallinischen Stoffen die Resultate der thermischen und der Aleksejeffschen Methoden gut übereinstimmen.

Löslichkeitsbestimmungen.

Resorcin und Wasser.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	*a*	Grade
74·84	42·0	83·11	58·4
79·00	51·2	85·84	63·7

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
4·43	−0.70	68·09	32·5
8·03	−1·18	58·70	19·5
11·16	−1·60	54·04	14·2
17·26	−2·5	44·21	3·7
6·39	−0·99	41·65	−6·3; +1·6
11·49	−1·70	38·58	−5·7
13·14	−2·01	36·44	−5·3
21·90	−3·2	30·19	−4·3
55·39	17·0	24·94	−3·5

[1]) A. Smits, Z. physikal. Chem. **129**, 33 bis 57. 1927.

Bestimmungen nach der thermischen Methode (Fortsetzung).

a	Grade	*a*	Grade
48·73	9·0	83·69	59·5
32·63	− 4·6	67·95	30·8
50·36	10·5	87·04	68·0
46·61	6·7	74·18	42·4
43·20	3·3	69·84	35·6
39·89	− 6·2	61·49	25·2
37·88	− 5·6	55·50	16·3
28·89	− 4·0	92·58	84·0
93·11	85·0	84·07	60·0
82·43	58·2	77·35	46·0
75·87	45·3	69·30	34·6

Benzophenon und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade	*a*	Grade
65·43	13·1	78·01	25·8
69·05	16·7	91·09	39·1

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
2·33	4·71	45·96	− 11·9
4·67	4·01	48·02	− 5·0; − 12·9
7·02	3·33	51·43	− 0·8
9·71	2·51	48·57	− 3·6
12·03	1·80	85·98	33·0
15·87	0·5	74·28	21·7
19·91	− 0·8	68·45	16·2
23·91	− 2·4	61·82	9·7
27·48	− 3·7	57·39	5·2
29·51	− 4·4	51·02	1·4
34·94	− 6·6	46·40	− 12·3
44·03	− 11·3	94·72	42·4
50·48	− 1·3	83·47	30·9
47·19	− 12·5	79·57	26·9

Salol und Benzol.

Bestimmungen in zugeschmolzenen Röhren.

a	Grade
88·27	29·7
89·22	30·3
92·76	34·2

Bestimmungen nach der thermischen Methode.

a	Grade	*a*	Grade
6·91	3·73	48·89	— 10·7
10·45	2·75	46·18	— 9·3
16·03	1·3	49·69	— 11·2; — 7·4
21·84	— 0·4	46·22	— 9·5
25·28	— 1·4	93·53	34·8
54·43	— 2·5	88·59	29·5
43·13	— 7·9	79·23	20·1
33·61	— 4·1	73·64	14·9
60·23	— 2·8	67·84	9·5
51·36	— 5·4	61·97	4·0
47·46	—10·1	96·06	37·5
39·91	— 6·7	88·12	28·9
37·43	— 5·6	81·41	22·4
50·70	— 6·2		

Zusammenfassung.

Bei monotropen polymorphen Stoffen zeigen die Löslichkeitskurven eine sprunghafte Veränderung und bestehen aus zwei Teilen. Das bestätigen die in vorliegender Arbeit untersuchten nachstehenden Systeme monotroper Stoffe: Resorcin mit Wasser, Benzophenon mit Benzol und Salol mit Benzol. Die Ursache der Polymorphie liegt meistens in der Polymerisation. Die Polymerisation und Depolymerisation in Lösungen sind eine Erscheinung, die derjenigen der elektrolytischen Dissoziation ähnlich ist.

Dorpat (Tartu) Estland, Universität.
März 1928.

Bücherschau.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Ein Lehrbuch der Theorie und Praxis der Wasserstoffzahlmessungen in elementarer Darstellung für Chemiker, Biologen und Mediziner, von ERNST MISLOWITZER. Julius Springer, Berlin 1928.

Dieses vorzügliche Buch wird hoffentlich die Verbreitung finden, die es verdient, und seinen Teil dazu beitragen, dass die Beherrschung der physikalisch-chemischen, überhaupt quantitativen Denkweise unter Medizinern und Biologen ernstlich gefördert wird. Es ist mit grossem Verständnis dafür abgefasst, welchen Schwierigkeiten immer wieder dem physikalisch Ungeschulten begegnen, wenn er derartige Messungen angreift. Der Verfasser vermeidet wirklich das Wort „bekanntlich" und versäumt es nicht, so gut wie jeden eingeführten mathematischen Ausdruck, wie jede berührte physikalische Grösse und benutztes physikalisches Instrument zu erklären. Dennoch gibt das Buch ausführliche Auskunft über alle Fragen der *H*-Ionenmessung, bringt eine Fülle von Versuchsanordnungen und Apparaten und zum Schluss eine reiche Literaturzusammenstellung solcher Messungen aus dem Gebiete der Biologie, Medizin, Bodenkunde u. a. m.

Bei der Durchsicht wie bei gelegentlichem Verwenden des Buches ist mir nur ein Punkt als wünschenswert aufgefallen: Die Erörterung der Empfindlichkeit eines Instruments (S. 115 ff.) könnte ausführlicher sein; vor allem fehlt der Hinweis, dass leicht auch bei Versuchen, wie sie dem Biologen oder dem Mediziner begegnen, die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Zeigerinstrumente nicht ausreicht, und man zu dem um mehrere Grössenordnungen empfindlicheren Capillarelektrometer greifen muss.

H. Freundlich.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigungen.

In der Abhandlung von D. VORLÄNDER

Über die Natur der Kohlenstoffketten in kristallin-flüssigen Substanzen

Z. physikal. Chem. **126**, Heft 5/6. 1927 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 471 sind die Temperaturangaben über das Quinquiphenyl wie folgt abzuändern: Beginn des Sinterns oder der Sublimation etwa 365° (korr.), Übergang zur kr.-fl. Schmelze bei 380° (korr.) und zur amorphen Schmelze bei 431° (korr.).

In der Abhandlung von D. VORLÄNDER und WERNER SELKE

Die einachsige Aufrichtung von festen weissen Kristallmassen und von kristallinen Flüssigkeiten

Z. physikal. Chem. **129**, Heft 5/6. 1927 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 469, Zeile 7 von unten, soll stehen: „um das 4·5 bis 10fache ansteigt" statt „um das 45000fache ansteigt".

Die spezifischen Wärmen c_p und c_v einiger Stoffe im festen, flüssigen und hyperkritischen Gebiet zwischen 80° und 320° abs.

Von

A. Eucken und F. Hauck.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 28.)

1. Die **Arbeit bezweckt** in erster Linie unsere zur Zeit noch recht lückenhaften Kenntnisse der **spezifischen Wärme** c_v **der Flüssigkeiten**, namentlich bei hohen Temperaturen, d. h. in **der Nähe des kritischen Punktes** zu vermehren. Nebenbei wurden bei einigen Flüssigkeiten, die für die Kälteindustrie von Interesse sind, die bisher vorliegenden Daten für die spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck ergänzt. (Für c_p-Messungen oberhalb des kritischen Punktes war die von uns benutzte Apparatur nicht geeignet.)

Von Band 133 ab soll jeder Abhandlung eine ganz kurze Übersicht in Kleindruck von 5 bis 10, höchstens jedoch 15 Zeilen vorangestellt werden. Unberührt davon bleibt die ausführliche Zusammenfassung am Ende der Arbeit bestehen. Die Autoren werden gebeten, der ersten Korrektur diese Übersicht beifügen zu wollen, wenn sie nicht bereits dem Manuskript vorgesetzt war. Wenn weder das eine noch das andere geschehen ist so wird von der Redaktion das Einverständnis des Autors angenommen, daß die Übersicht von ihr verfaßt wird.

REDAKTION DER
ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

Bücherschau.

Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Ein Lehrbuch der Theorie und Praxis der Wasserstoffzahlmessungen in elementarer Darstellung für Chemiker, Biologen und Mediziner, von ERNST MISLOWITZER. Julius Springer, Berlin 1928.

Dieses vorzügliche Buch wird hoffentlich die Verbreitung finden, die es verdient, und seinen Teil dazu beitragen, dass die Beherrschung der physikalisch-chemischen, überhaupt quantitativen Denkweise unter Medizinern und Biologen ernstlich gefördert wird. Es ist mit grossem Verständnis dafür abgefasst, welchen Schwierigkeiten immer wieder dem physikalisch Ungeschulten begegnen, wenn er derartige Messungen angreift. Der Verfasser vermeidet wirklich das Wort „bekanntlich" und versäumt es nicht, so gut wie jeden eingeführten mathematischen Ausdruck, wie jede berührte physikalische Grösse und benutztes physikalisches Instrument zu erklären. Dennoch gibt das Buch ausführliche Auskunft über alle Fragen der *H*-Ionenmessung, bringt eine Fülle von Versuchsanordnungen und Apparaten und zum Schluss eine reiche Literaturzusammenstellung solcher Messungen aus dem Gebiete der Biologie, Medizin, Bodenkunde u. a. m.

Bei der Durchsicht wie bei gelegentlichem Verwenden des Buches ist mir nur ein Punkt als wünschenswert aufgefallen: Die Erörterung der Empfindlichkeit eines Instruments (S. 115 ff.) könnte ausführlicher sein; vor allem fehlt der Hinweis, dass leicht auch bei Versuchen, wie sie dem Biologen oder dem Mediziner begegnen, die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Zeigerinstrumente nicht ausreicht, und man zu dem um mehrere Grössenordnungen empfindlicheren Capillarelektrometer greifen muss. *H. Freundlich.*

Die spezifischen Wärmen c_p und c_v einiger Stoffe im festen, flüssigen und hyperkritischen Gebiet zwischen 80° und 320° abs.

Von

A. Eucken und F. Hauck.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 28.)

1. Die Arbeit bezweckt in erster Linie unsere zur Zeit noch recht lückenhaften Kenntnisse der spezifischen Wärme c_v der Flüssigkeiten, namentlich bei hohen Temperaturen, d. h. in der Nähe des kritischen Punktes zu vermehren. Nebenbei wurden bei einigen Flüssigkeiten, die für die Kälteindustrie von Interesse sind, die bisher vorliegenden Daten für die spezifische Wärme c_p bei konstantem Druck ergänzt. (Für c_p-Messungen oberhalb des kritischen Punktes war die von uns benutzte Apparatur nicht geeignet.)

2. Die Messapparatur unterscheidet sich nur wenig von der von Eucken[1]) benutzten; bei einer Reihe von Versuchen fand sogar das noch vorhandene Stahlgefäss Euckens Verwendung. Die Unterschiede unserer jetzigen Anordnung (vgl. Fig. 1) von der damaligen bestehen in folgendem:

a) Das äussere Glasgefäss ist durch einen Metallmantel C ersetzt, der sich zunächst nach oben in ein Metallrohr C' und dann erst, ausserhalb des Kältebades, in ein Glasrohr fortsetzt. Durch den Deckel dieses Metallgefässes ist die Zuleitungscapillare des Messgefässes A durchgeführt und bei D festgelötet.

b) Zwischen dem äusseren Mantel C und dem Versuchsgefäss A ist ein starkwandiger (sogenannter adiabatischer) Kupfermantel angebracht, dessen Temperatur (gegen den Versuchskörper) durch ein Thermoelement gemessen und mittels einer besonderen Heizwicklung beliebig einreguliert werden kann.

[1]) Eucken, Vrhdlg. Physikal. Ges. 18, 4. 1916.

c) Zur nachträglichen Bestimmung der Menge der jeweils benutzten Versuchssubstanz diente, ähnlich wie bei EUCKEN und KARWAT[1]), der mit einem Präzisionsthermometer versehene und einem Quecksilbermanometer verbundene Glasballon E.

Die elektrische Energiezufuhr geschah, ebenso wie bei EUCKEN, durch einen um den Versuchskörper gewickelten Konstantan-

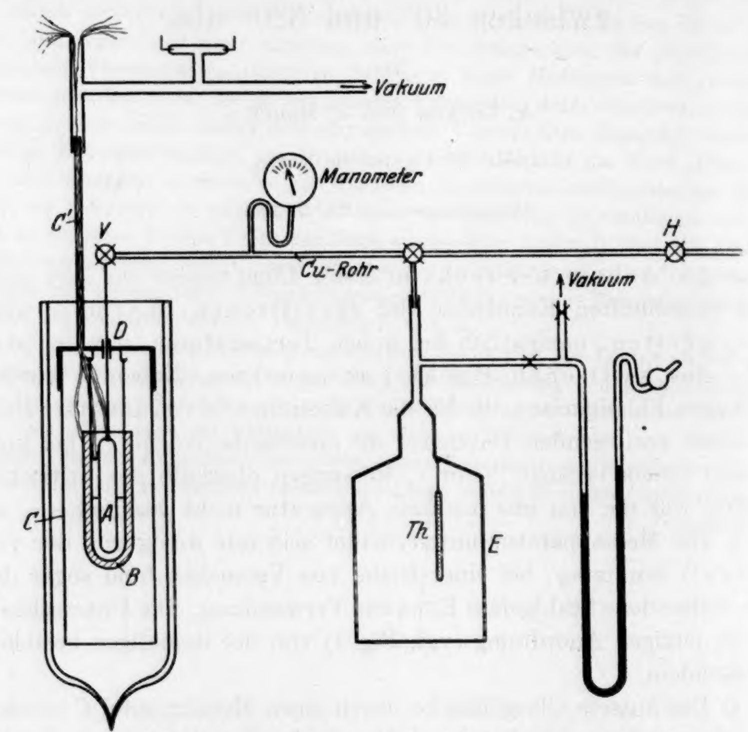


Fig. 1. Schema der benutzten Versuchsanordnung.

draht, dessen Widerstand (rund 100 Ohm) bei den verschiedenen Temperaturen innerhalb des ganzen in Frage kommenden Temperaturbereichs genau festgelegt war. Da der Konstantandraht seinen Widerstand bei der Heizung nicht merklich änderte, konnte die zugeführte Energiemenge nach der Formel $i^2 W$ berechnet werden; dabei wurde die Stromstärke i mittels einer empfindlichen Kompensationsschaltung (Potentialabfall um den Betrag der EMK eines Normalelements längs

[1]) EUCKEN und KARWAT, Z. physikal. Chem. **112**, 467. 1924.

eines vorgeschalteten Präzisionswiderstandes) nur auf bestimmte, sehr genau angebbare Werte einreguliert. Zur Temperaturmessung diente ein gleichfalls um die Versuchsbombe A gewickelter, in Lack eingebetteter Platindraht, da ein Arbeiten bei Wasserstofftemperaturen nicht beabsichtigt war und daher die Verwendung eines gegen Störungen immerhin etwas empfindlicheren Bleidrahtes vermieden werden konnte.

3. **Das Einfüllen und die Reinigung der Gase**, auf die es in erster Linie in denjenigen Fällen ankam, bei denen eine exakte Bestimmung der Schmelzwärme beabsichtigt war, geschah mit der auf Fig. 2 dargestellten Anordnung.

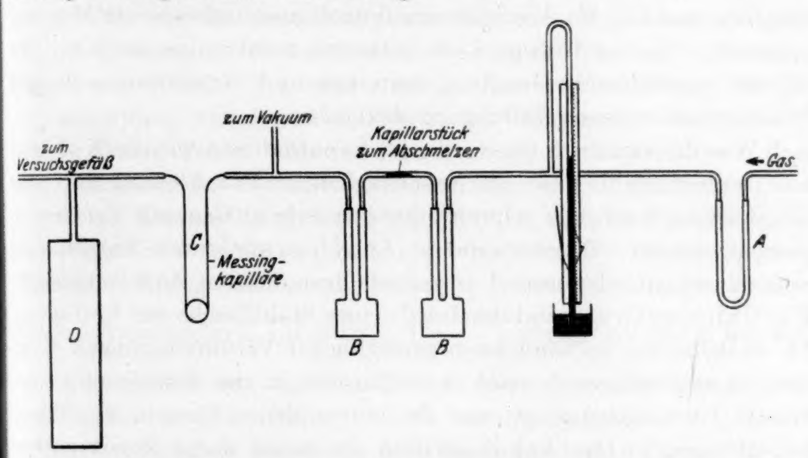


Fig. 2. Schematische Darstellung der Anordnung zum Einfüllen und zur Reinigung der Gase.

Dieselbe entspricht im Prinzip der von STOCK[1]) ausgearbeiteten Methode zur Reinigung leicht flüchtiger Stoffe durch Destillation. In A, einem mit Eis-Kochsalzlösung gekühlten Rohr, wurde die Feuchtigkeit entfernt. BB stellen zwei Destillationsgefässe dar, in denen die Gase mehrmals umdestilliert wurden. Dabei wurden gleichzeitig während des Einfrierens der kondensierten Substanz die Restgase im Hochvakuum abgepumpt. Die Kohlensäure unterwarfen wir danach einer Analyse. Der höchste Reinheitsgrad war 99·97 %. Eine ausreichende Reinheit der übrigen Substanzen liess sich durch die beim

[1]) STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 154. 1914. 50, 989. 1917.

Tripelpunkt gültige Dampftension kontrollieren. Die letzte Destillation erfolgte, sobald sich diese Dampftension in guter Übereinstimmung mit den bekannten Literaturwerten (LANDOLT-BÖRNSTEIN) befand. Die Temperaturregelung zur Destillation erfolgte durch Absiedenlassen des Kältemittels und Vorkühlen des nächsten Aufnahmegefässes, bis die gewünschte Dampftension sich möglichst konstant einstellte. Nach diesem Prozess wurde die Substanz (gleichfalls durch Destillation) in das aus starkwandigem Stahlrohr hergestellte Vorratsgefäss D befördert, dessen Inhalt 80 cm³ betrug. Dasselbe wurde mit der festen Substanz soweit gefüllt, dass der bei Zimmertemperatur entstehende Druck eine glatte Kondensation in das Versuchsgefäss A möglich machte. Als Abschlussventil nach aussen diente ein Messingspiralrohr, das in flüssige Luft getaucht wurde; das aus D in die Spirale einströmende Gas fror dann fest und verhinderte auf diese Weise einen weiteren Durchgang des Gases.

Was die einzelnen Gase anlangt, so entnahmen wir die Kohlensäure einer Stahlflasche, die ursprünglich im Durchschnitt 1·5% bis 2% Luft und sonstige schwerer kondensierbare Gase als Verunreinigungen enthielt. Das verwendete Äthylen war durch Entbromung von reinem Äthylenbromid vermittels granuliertem Zink hergestellt. Für Chlormethyl stand der Inhalt einer Stahlflasche zur Verfügung. Da dasselbe bei Vorhandensein geringfügiger Verunreinigungen einige Metalle angreift, wurde nach dem Einfüllen in das Kalorimeter noch einmal stark abgepumpt, um die entstandenen Gase, z. B. Äthan, zu entfernen[1]). Das Äthan stellten wir zuerst durch Zersetzen von Zinkäthyl, später durch Zersetzen des Magnesiumbromäthyls mit H_2O her; Stickoxydul durch Erhitzen von Ammoniumnitrat. Bei der ersten Destillation des N_2O trat eine grünliche Färbung der kondensierten festen Substanz deutlich in Erscheinung, wie sie durch die infolge unvermeidlichen Überhitzens des Nitrats erzeugten höheren Stickoxyde hervorgerufen wird. Die Destillation musste hier etwa

[1]) Wie der relativ frühzeitige steile Anstieg der beobachteten Molwärme des Äthylens und namentlich des Chlormethyls unterhalb des Schmelzpunkts zeigt (vgl. Fig. 5 und 6), waren unsere Präparate in diesen Fällen noch nicht völlig rein; indessen dürfte hierdurch die spezifische Wärme in grösserer Entfernung vom Schmelzpunkt, namentlich im Flüssigkeitsgebiet nicht merklich entstellt sein, da bereits recht kleine Mengen von Verunreinigungen die scheinbare spezifische Wärme unterhalb des Schmelzpunkts stark heraufzusetzen pflegen (vgl. hierzu A. EUCKEN, im WIENschen Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VIII. Kap. V).

drei- bis viermal erfolgen, bis die grünliche Farbe verschwand und eine genügende Reinheit erzielt war. Luft und Argon wurden mit dem Druck, der in den Stahlflaschen war, in das Zwischenvolumen der beiden Ventile *V* und *H* (Fig. 1) eingepresst, von wo die Einfüllung in das Versuchsgefäss *A* (unter Abkühlung des letzteren mit flüssiger Luft) stattfand. Bei Luft ging noch eine Entfernung von CO_2 und Feuchtigkeit voraus, das bei dem Durchströmen des Gases durch ein vorgeschaltetes Stahlrohr mit Ätzkali- und Phosphorpentoxydfüllung geschah. Das Argon konnte ohne vorherige Reinigung von der Stahlflasche aus eingelassen werden, da es nur 0·2% Beimengungen enthielt.

4. Über die Messgenauigkeit lässt sich folgendes aussagen. Für die Eichung der Widerstände, besonders des Thermometerdrahts, kommt eine kleine Unsicherheit infolge der unvollständigen Temperatureinstellung auf den Absolutwert der Temperatur des Bades in Frage. Dieser Fehler wird indessen dadurch etwas verringert, dass man mit Hilfe des zwischen adiabaten Mantel und Calorimeter angebrachten Thermoelements den vollständigen Ausgleich prüfen kann. Der Widerstand selbst konnte bei der benutzten WHEATSTONEschen Brückenschaltung (unter Verwendung eines DIESSELHORSTschen Spiegelgalvanometers) auf 0·02‰ $\left(\simeq \frac{10}{200}\right)$ genau bestimmt werden; der Fehler der bei den einzelnen Versuchen zu messenden Temperaturdifferenzen (durchschnittlich 3° bis 4°) beträgt daher etwa 0·1%. Hinzu kommt jedoch noch der durch die Gangkorrektion mögliche Fehler. Da die Gänge sehr regelmässig waren und die aus den unmittelbaren Ablesungen vor und nach der Heizung ermittelten Temperaturdifferenzen durch die Gangkorrektion nur um wenige Prozent geändert wurden, kann der hierdurch bedingte Fehler auf höchstens einige Promille veranschlagt werden. Indessen wird der Gesamtfehler des Endresultats dadurch erhöht, dass die Wärmekapazität der Füllung bei der Mehrzahl der c_p-Messungen etwa 1·8 bis 2 mal, bei den c_v-Messungen sogar 5 bis 8·5 mal kleiner als der des Leergefässes war. Insgesamt ergaben sich auf diese Weise zufällige Fehler der Wärmekapazität der Versuchssubstanz, die auf etwa 1% bei den c_p-Messungen, auf etwa 2% bis 3% bei den c_v-Messungen einzuschätzen sind, falls man beliebige Einzelwerte des Leergefässes und des gefüllten Gefässes bei ein- und derselben Temperatur voneinander subtrahiert, doch konnte derselbe schliesslich wieder dadurch auf

etwa 0·5% bzw. 1% verringert werden, dass eine grössere Anzahl Messungen sowohl des leeren wie des gefüllten Gefässes graphisch zu je einer Kurve vereinigt wurden.

Zur Annahme des Vorhandenseins eines über 0·5% hinausgehenden systematischen Fehlers liegt, wenigstens bei den c_p-Messungen, ebensowenig Anlass vor, wie bei den sonstigen Ausführungsformen der Nernst-Euckenschen Methode zur Messung spezifischer Wärmen, deren Hauptvorteil ja gerade darin zu erblicken ist, dass sie leicht von systematischen Fehlern freizuhalten ist. In der Tat lässt die gute Übereinstimmung mit dem bereits vorliegenden Versuchsmaterial anderer Autoren über CO_2, Ar und CH_3Cl darauf schliessen, dass der unseren Messungen anhaftende systematische Fehler im allgemeinen nicht wesentlich grösser als 0·5% ist. Eine Ausnahme hiervon bilden nur die c_v-Messungen bei relativ hohen Temperaturen, wo das Versuchsgefäss und der Thermoelementdraht infolge des sich ausbildenden sehr hohen Druckes ein wenig gedehnt wurde[1]).

5. Die Durchführung der einzelnen Versuchsreihen geschah im allgemeinen in der Weise, dass das Versuchsgefäss, dessen Inhalt 3·52 cm³ beträgt, bei tiefer Temperatur zu etwa 90% mit dem Kondensat gefüllt wurde. Zur Messung gelangte daher zunächst die durchschnittliche spezifische Wärme eines zweiphasigen Systems c_{12}, für die (wegen der bei der Erwärmung eintretenden Verdampfung oder Kondensation) bekanntlich:

$$c_{12} = m_1 c_{s_1} + m_2 c_{s_2} + \frac{d m_1}{d T} l$$

gilt, wenn c_s die spezifische Wärme im Sättigungszustande, l die Verdampfungswärme bei der jeweiligen Temperatur bedeuten, und sich die Indices 1 und 2 auf den Dampf- bzw. Flüssigkeitszustand beziehen.

Aus c_{12}, dem Füllungsgrad, den Sättigungsvolumina der Flüssigkeit und des Dampfes, sowie der Verdampfungswärme und ihrer Temperaturabhängigkeit konnte nun zunächst c_{s_1} ermittelt werden[2]). In denjenigen Fällen, bei denen der Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck bekannt ist, liess sich fernerhin c_p (beim Sättigungsdruck) mittels einer bekannten thermodynamischen Formel be-

[1]) Näheres hierüber S. 175. [2]) Betreffs der zu dieser Berechnung zu verwendenden Formeln vgl. etwa Bd. VIII des Handbuchs der Experimentalphysik (herausgegeben von W. Wien). Artikel Eucken. Kap. VII. — Beim Äthan fehlen die zur Durchführung der Umrechnung erforderlichen Daten zur Zeit noch, so dass hier die Kurve für c_s nur abgeschätzt werden konnte.

rechnen[1]). Indessen fallen die bei der Umrechnung auftretenden Korrektionsglieder nur bei den relativ hohen Dampfdrucken ins Gewicht; beträgt der Dampfdruck nur etwa 1 Atm., so kann man mit genügender Annäherung $c_{12} \simeq c_{s_1} \simeq c_p$ setzen.

Bei fortschreitender Erwärmung wurde nun, falls die Füllung des Gefässes von vornherein genügend gross war, schliesslich ein Punkt erreicht, bei dem die Gasphase völlig verschwand; da die Ausdehnung des Stahlgefässes recht klein im Vergleich zu dem der benutzten Substanzen in der Nähe des kritischen Punktes zu sein pflegt, gelangte man daher bei weiterer Temperatursteigerung unmittelbar zu der spezifischen Wärme c_v. Indessen schien es nicht ratsam, bei derartigen Versuchsreihen die Temperatur beliebig hoch zu steigern, da infolge der starken Druckzunahme ein Zersprengen oder zum mindesten ein Undichtwerden des Versuchsgefässes zu befürchten war. Solche Versuchsreihen wurden daher in der Weise durchgeführt, dass von Zeit zu Zeit kleine Substanzmengen, die jedesmal genau bestimmt wurden, aus dem Versuchsgefäss hinausgelassen wurden.

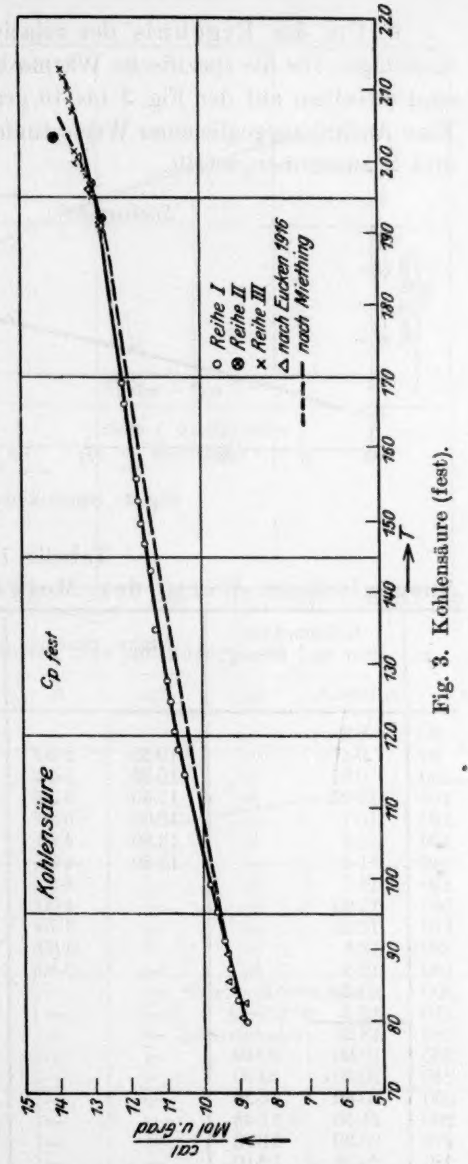


Fig. 3. Kohlensäure (fest).

[1]) Vgl. etwa MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. Bd. III. 1. Hälfte. S. 499. 1926.

6. Um das Ergebnis der relativ grossen Anzahl von Einzelmessungen für die spezifische Wärme bequem überblicken zu können, sind dieselben auf der Fig. 3 bis 10 graphisch wiedergegeben worden. Eine Anzahl ausgeglichener Werte finden sich ferner in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

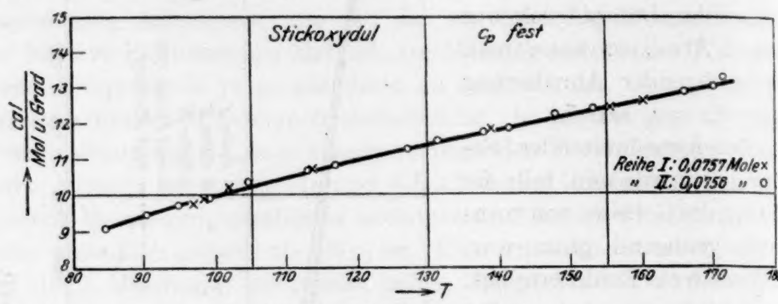


Fig. 4. Stickoxydul (fest).

Tabelle 1.

Ausgeglichene Werte der Molwärmen c_p (bzw. c_s) und c_v[1]).

T	Kohlensäure (fest und flüssig)		Argon (flüssig)		Äthan (flüssig)		Luft (flüssig)	
	c_p bzw. c_s	c_v	c_s	c_v	c_s	c_v	c_s	c_v
80	8·8	—	—	—	—	—	13·7	7·8
90	9·4	—	10·55	5·50	—	—	14·15	7·80
100	9·85	—	10·95	5·50	18·0	11·45	14·95	7·70
110	10·25	—	11·50	5·50	18·5	11·2	16·10	7·35
120	10·7	—	12·00	5·20	18·9	11·3	17·95	6·85
130	11·1	—	12·80	4·90	19·3	11·35	—	6·50
140	11·4	—	15·30	4·65	19·7	11·4	—	6·10
150	11·7	—	—	4·35	20·1	11·4	—	5·70
160	11·95	—	—	4·00	20·60	11·45	—	5·63
170	12·25	—	—	3·75	21·0	11·45	—	5·55
180	12·5	—	—	(3·60)	21·4	11·45	—	—
190	12·8	—	—	(3·50)	21·8	11·5	—	—
200	13·2	—	—	—	22·2	11·5	—	—
210	13·7	—	—	—	22·55	11·5	—	—
220	18·95	—	—	—	23·0	11·55	—	—
230	19·60	10·40	—	—	23·3	11·60	—	—
240	20·30	10·90	—	—	23·7	11·60	—	—
250	20·80	11·25	—	—	24·1	11·65	—	—
260	21·50	11·45	—	—	24·5	11·8	—	—
270	23·30	11·75	—	—	25·0	—	—	—
280	25·95	12·10	—	—	—	—	—	—
290	31·10	12·25	—	—	—	—	—	—
300	—	12·75	—	—	—	—	—	—
310	—	13·10	—	—	—	—	—	—
320	—	13·35	—	—	—	—	—	—

[1]) Für c_v sind die bei der höchsten Dichte gemessenen Werte angegeben.

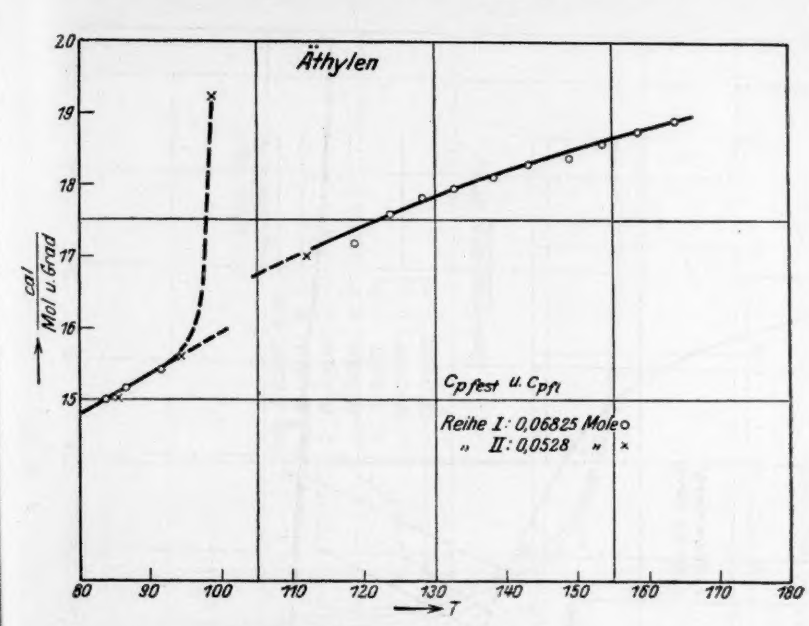


Fig. 5. Äthylen (fest und flüssig).

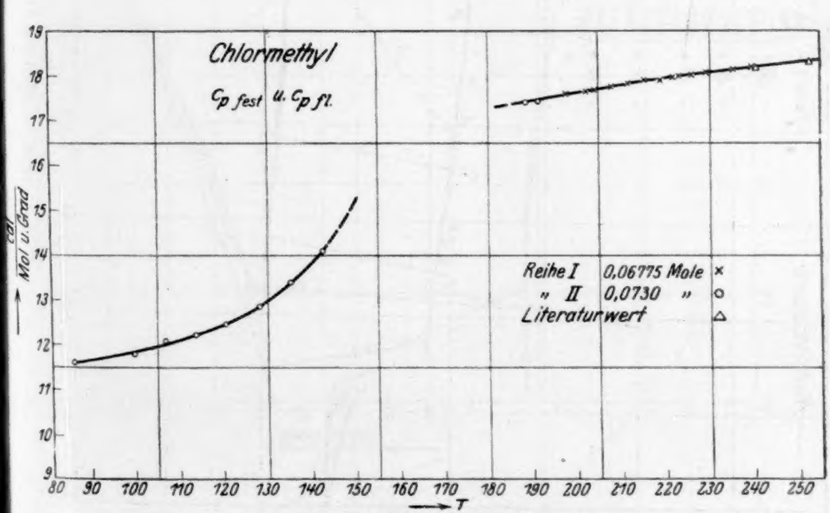


Fig. 6. Chlormethyl (fest und flüssig).

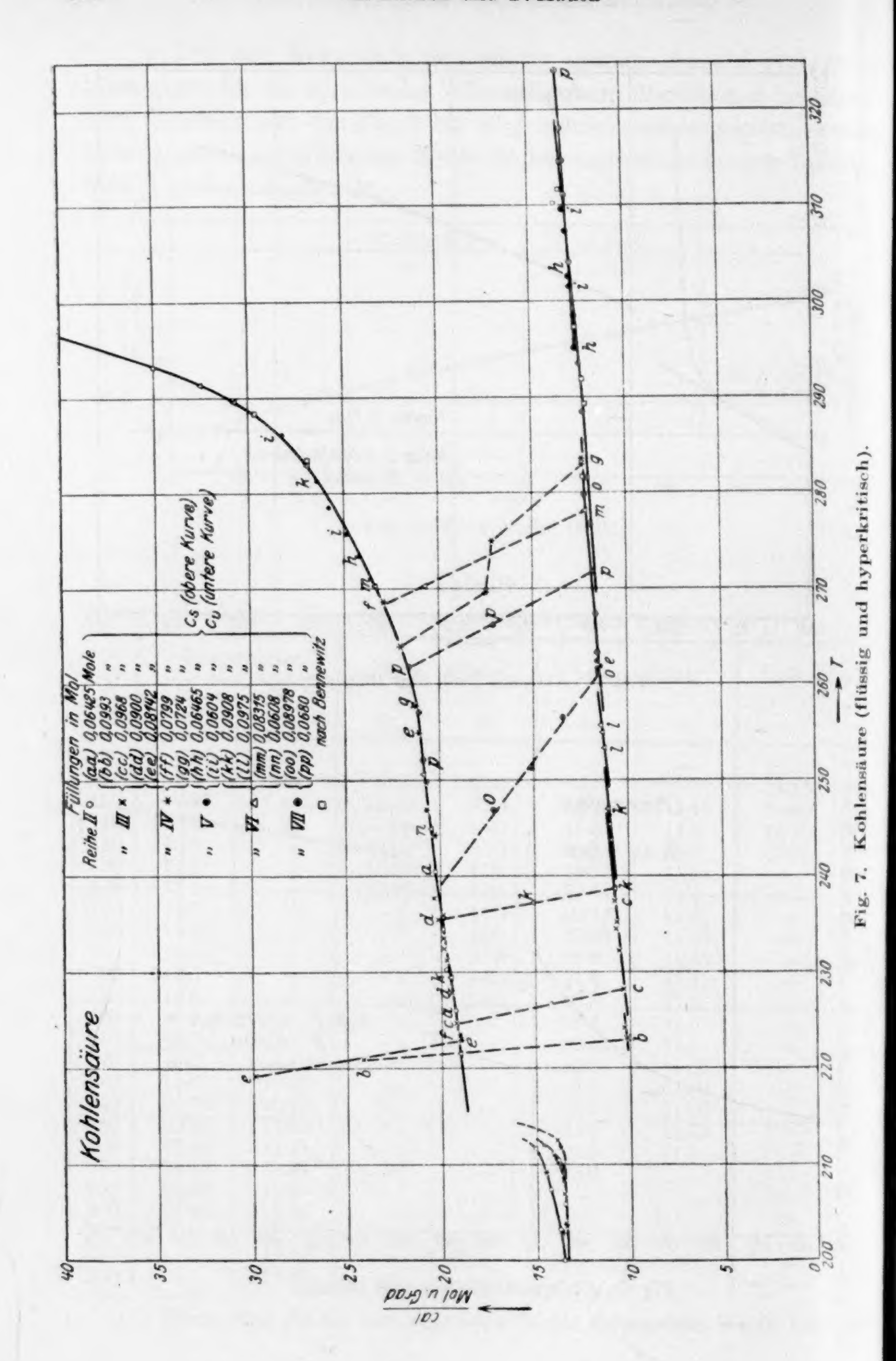


Fig. 7. Kohlensäure (flüssig und hyperkritisch).

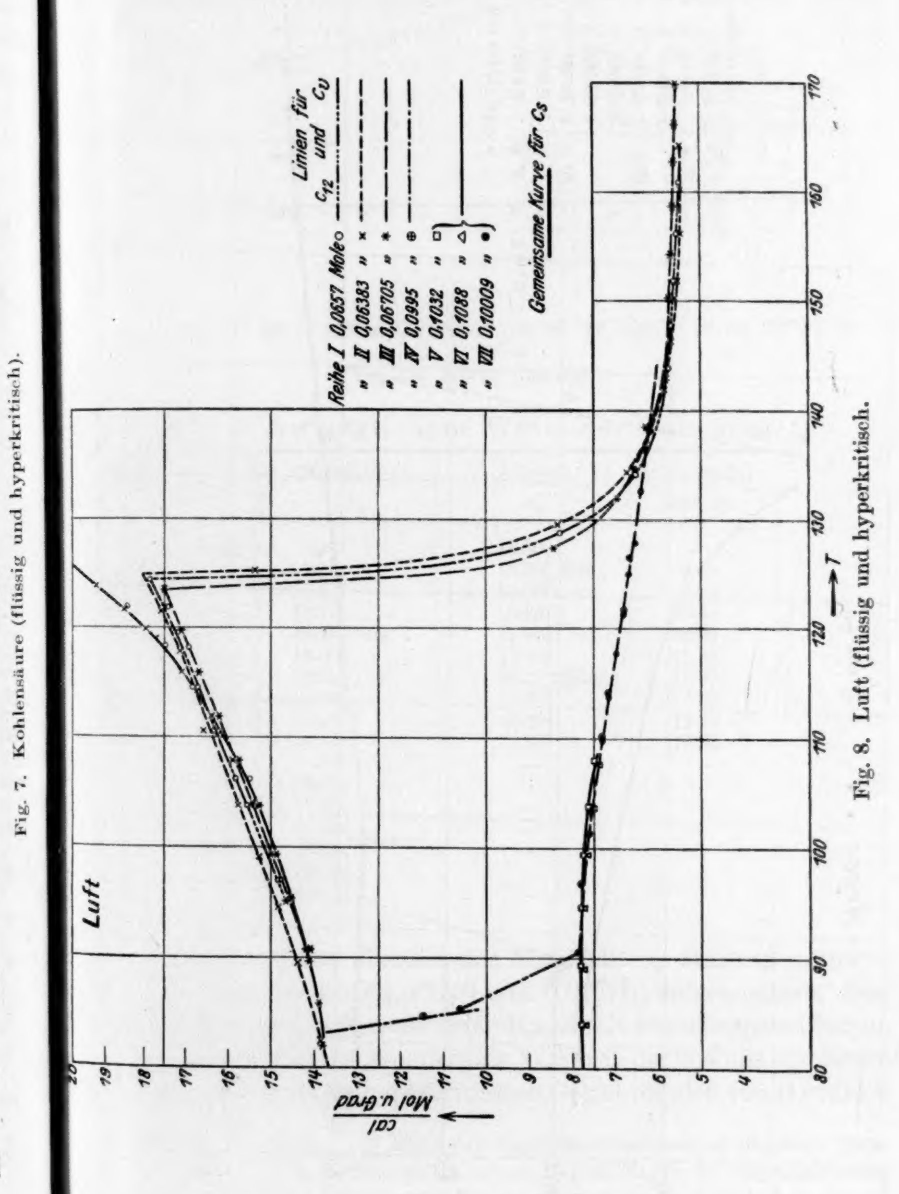


Fig. 8. Luft (flüssig und hyperkritisch).

Reihe I × {1: 0,0744 Mole (aa); 2: 0,07116 " (bb)}
" II △ 0,1224 " (cc)
" III ○ {1: 0,1202 " (dd); 2: 0,1134 " (ee); 3: 0,1069 " (ff)}
" IV □ {1: 0,0998 " (gg); 2: 0,0986 " (hh); 3: 0,0860 " (ii)}
" V ⊠ 0,0760 " (kk)
● nach Eucken 1916 (ll)

Fig. 9. Argon (flüssig und hyperkritisch).

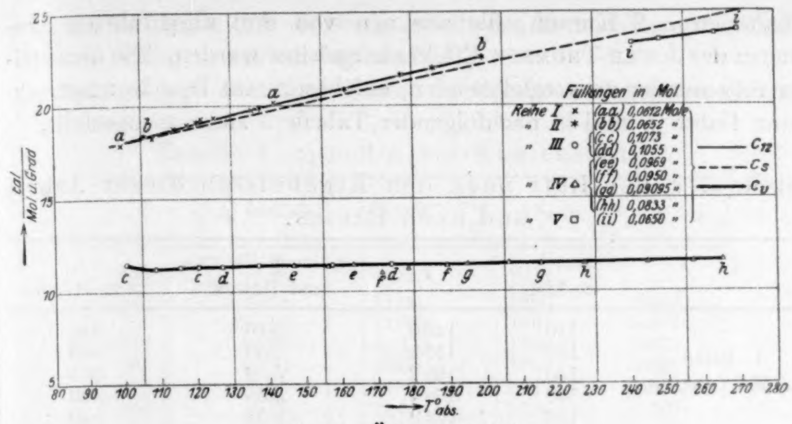


Fig. 10. Äthan (flüssig).

Tabelle 2. Ausgeglichene Werte der Molwärme c_p.

T	Chlormethyl c_p		Äthylen c_p		Stickoxydul (fest) c_p
80	—		14·80	fest	—
90	11·65	fest	15·35	fest	9·45
100	11·87	fest	etwa 16·00	fest	9·98
110	12·10	fest	16·95	flüssig	10·45
120	12·45	fest	17·40	flüssig	10·95
130	13·00	fest	17·80	flüssig	11·35
140	13·85	fest	18·17	flüssig	11·70
150	15·30	fest	18·50	flüssig	12·20
160	—		18·80	flüssig	12·65
170	—		18·80	flüssig	13·05
180	—		—		—
190	17·45	flüssig	—		—
200	17·60	flüssig	—		—
210	17·80	flüssig	—		—
220	17·95	flüssig	—		—
230	18·05	flüssig	—		—
240	18·17	flüssig	—		—
250	—		—		—

In die Figuren sind überdies eine Anzahl älterer Messungen, soweit solche vorliegen [beim Ar[1]), CO_2[2]) und CH_3Cl[3])] aufgenommen. Dieselben stimmen im allgemeinen befriedigend mit den unserigen überein.

Von Interesse ist insbesondere ein Vergleich der von uns erhaltenen Daten für c_v bei **Luft** im hyperkritischen Gebiet mit den von HAUSEN[4])

[1]) EUCKEN, loc. cit. [2]) BENNEWITZ und SPLITTGERBER, Z. physikal. Chem. 124, 49. 1926. [3]) D. N. SHORTHOSE, Spez. Report Nr. 19 by the Engeneering Committee of the Food Investigation Board; referiert in der Z. Kälteindustrie 31, 86. 1924. [4]) Z. techn. Phys. 7, 444. 1926.

erhaltenen c_v-T-Kurven, die aus den von ihm ausgeführten Messungen des JOULE-THOMSON-Effekts hergeleitet wurden. Die unmittelbar miteinander zu vergleichenden, auf bestimmte Drucke umgerechneten Daten[1]), sind in nachfolgender Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. c_v der Luft nach den Ergebnissen dieser Arbeit und nach HAUSEN.

	Druck in Atm.	T	c_v (nach EUCKEN und HAUCK)	c_v (nach HAUSEN)
1. Reihe $v = 53{\cdot}7$ cm³/Mol	110	148·0	5·69	5·64
	120	152·0	5·63	5·59
	130	156·2	5·58	5·55
	140	160·4	5·55	5·52
	150	163·0	5·53	5·50
2. Reihe $v = 55{\cdot}3$ cm³/Mol	54	137·6	6·25	5·67
	110	151·6	5·56	5·58
	120	153·55	5·54	5·56
	130	159·0	5·51	5·53
	140	162·0	5·48	5·52
	150	164·5	5·46	5·51
3. Reihe $v = 52{\cdot}65$ cm³/Mol	60	137·6	6·25	5·70
	110	147·0	5·78	5·65
	120	151·0	5·66	5·58
	140	159·5	5·62	5·55
	160	164·6	5·59	5·53

Die Übereinstimmung ist bei den höheren Temperaturen als recht befriedigend zu bezeichnen, so dass hier die Ergebnisse HAUSENS trotz der indirekten Art ihrer Ermittelung als recht brauchbar zu bezeichnen sind. Bei den tieferen Temperaturen liegen freilich die Zahlen HAUSENS merklich zu niedrig, was übrigens bereits von ihm selbst vermutet wurde.

Bei Kohlensäure ist eine gewisse Prüfung der direkt gemessenen Daten für c_v möglich, da hier Angaben für den Ausdehnungskoeffizienten und die Kompressibilität vorliegen[2]), so dass die Differenzen $c_p - c_v$ bzw. der Ausdruck $\frac{c_p}{c_v} - 1$ thermodynamisch berechnet werden kann. Da sich die benutzten Ausdehnungskoeffizienten und Kompressibilitäten auf die Nachbarschaft des Sättigungsdrucks beziehen, wurden zum Vergleich diejenigen direkt gemessenen c_v-Werte heran-

[1]) Die Kurven HAUSENS stellen Isobaren dar, beziehen sich also auf bestimmte Drucke, während bei unseren Versuchen das Volumen von vornherein gegeben war.
[2]) C. F. JENKIN, Proc. Royal Soc., London A 98, 170. 1921.

gezogen, bei denen erst dicht unterhalb der Versuchstemperatur die Gasphase völlig verschwunden war.

Man gelangt auf diese Weise zu folgender Gegenüberstellung:

Tabelle 4. c_p und c_v bei Kohlensäure.

T	c_p beob.[1]	c_v beob.	$\frac{c_p}{c_v} - 1$ beob.	$\frac{c_p}{c_v} - 1$ ber.
223·2	19·00	10·30	0·844	—
243·2	20·35	11·00	0·850	0·859
253·2	21·16	11·38	0·861	0·862
258·2	21·39	11·47	0·868	0·873
263·2	21·90	11·65	0·880	0·895
273·2	24·05	11·97	1·017	1·020
283·2	27·18	12·38	1·196	1·220
293·2	33·10	12·70	1·606	1·596

Man wird hiernach die von uns für CO_2 erhaltenen c_v-Werte zunächst in dem von der Tabelle umfassten Temperaturgebiet wohl als ziemlich zuverlässig ansehen dürfen. Doch liegt offenbar keinerlei Anlass vor, die bei höheren Temperaturen (in der Nähe des kritischen Punktes) anders zu beurteilen. Auf diese Weise darf der von vornherein (vom theoretischen Standpunkt) zu schwersten Bedenken Anlass gebende Befund von Bennewitz und Splittgerber, nach dem c_v sowohl bei flüssiger wie bei gasförmiger Kohlensäure nahe beim kritischen Punkt negative Werte annimmt, zunächst hinsichtlich der Flüssigkeit als experimentell widerlegt angesehen werden[2]). Tatsächlich zeigt c_v nicht nur bei Kohlensäure, sondern auch bei sämtlichen übrigen untersuchten Stoffen in der Nähe des kritischen Punktes (im Gegensatz zu c_p) keinerlei Abnormität.

Auffallend ist bei **Argon** die starke Abnahme von c_v mit steigender Temperatur, die dazu führt, dass bereits 30° bis 40° oberhalb des kritischen Punktes der für den verdünnten Gaszustand gültige Wert $\frac{3}{2} R$ scheinbar sehr nahe erreicht wird. Es ist indessen anzunehmen, dass die unmittelbar gemessenen Werte in diesem Gebiete nicht zutreffend sind, da bei ihrer Ermittlung bereits so hohe Drucke (etwa 400 Atm.)

[1]) Angegeben sind streng genommen die erhaltenen c_s-Werte, doch ist der Unterschied zwischen c_s und c_p in dem angegebenen Temperaturgebiet noch zu vernachlässigen. [2]) Dagegen ist merkwürdigerweise die Übereinstimmung unserer c_v-Werte mit den Angaben von Bennewitz und Splittgerber in einiger Entfernung vom kritischen Punkt, wie Fig. 7 zeigt, recht befriedigend.

Tabelle 4. Schmelzwärmen (pro Mol).

Substanz	Schmelz-temperatur[1] (abs.)	Schmelzwärme		
		Einzelwerte	Mittelwerte	Literaturwerte
Argon	83·55 (83·6)	266·15 264·3	265·2	267·9 (EUCKEN, loc. cit.)
Kohlendioxyd	215·6	1895·0 1905·1 1901·0	1900·3	1925 (KUENEN und ROBSON, Philos. Mag. **3**, 622. 1902) 1990 (MAASS und BARNES, Proc. Royal Soc. (A) **111**, 231. 1926)
Äthylen	103·6 (108·6)	697·0 701·0	699·0	—

in dem Versuchsgefäss herrschten, dass dasselbe ein wenig gedehnt wurde, wodurch sich (infolge der gleichzeitigen Dehnung des Widerstandsdrahts) eine zu hohe scheinbare Messtemperatur des gefüllten Gefässes (gegenüber dem leeren) und gleichzeitig auch zu hohe Werte für die Erwärmung ΔT beim Einzelversuch ergaben. Da bei diesen Versuchen die Wärmekapazität des gefüllten Gefässes nur um 10% bis 15% grösser war als die des Leergefässes, ist es wahrscheinlich, dass c_v merklich zu klein ausgefallen ist, selbst wenn der geschilderte Effekt der Dehnung an sich relativ geringfügig war. Auf diese Weise erklärt es sich auch, dass bei den höchsten Temperaturen keine Abhängigkeit (Zunahme) von c_v mit der Dichte erkennbar ist. Indessen darf man annehmen, dass unsere Ergebnisse bei tiefen Temperaturen (bis etwa 20° oberhalb des kritischen Punktes), wo die Drucke nicht wesentlich mehr als 100 Atm. betrugen, durch diesen Fehler (ebenso wie bei Luft) nicht merklich entstellt sind[2]).

7. Schliesslich sei noch das Ergebnis der Bestimmung der Schmelzwärmen einiger Substanzen mitgeteilt, deren Durchführung in der üblichen Weise geschah (siehe Tabelle 4).

[1]) Eingeklammert sind die zur Zeit vorliegenden (besten) Literaturwerte angegeben.

[2]) Angaben von K. ONNES und CROMMELIN (Comm. Leiden Nr. 131c) über die Volumen- bzw. Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Wärme c_v des Argons, die aus Messungen thermischer Zustandsgrössen hergeleitet wurden, lassen sich leider nicht zu einem unmittelbaren Vergleich mit unseren Messungen heranziehen, da

Zusammenfassung.

1. Es wurden an der Apparatur, die früher von A. Eucken zur Bestimmung der spezifischen Wärme kondensierter Gase benutzt wurde, einige Änderungen angebracht.

2. Die spezifische Wärme im Sättigungszustande (bzw. bei konstantem Druck) wurde bestimmt bei Kohlensäure (fest und flüssig), Stickoxydul (fest), Äthylen (fest und flüssig), Chlormethyl (fest und flüssig), Äthan (flüssig), Luft (flüssig) und Argon (flüssig).

3. Die spezifische Wärme c_v wurde bestimmt bei Äthan, Luft, Argon, Kohlensäure (bei letzteren drei Substanzen bis ins hyperkritische Gebiet hinein); sie nimmt mit steigender Temperatur bei Äthan nur wenig, bei Kohlensäure etwas stärker zu; bei Luft und Argon wurde eine recht erhebliche Abnahme nachgewiesen, die bereits in einiger Entfernung unterhalb des kritischen Punktes (also im eigentlichen Flüssigkeitsgebiet) einsetzt.

Zum Schluss möchten wir nicht verfehlen, der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, insbesondere Herrn Dr. F. Pollitzer, auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank auszusprechen für das rege Interesse und die mannigfache Unterstützung, die sie dieser Untersuchung zuteil werden liessen.

---

sie sich nicht bis zu denjenigen Dichten erstrecken, bei denen wir unsere Messungen ausführten. Würde man die von diesen Autoren für geringe Dichten berechnete Konzentrationsabhängigkeit auf hohe Dichten extrapolieren, so würden sich erheblich höhere c_v-Werte ergeben als wir sie fanden. Dies würde aber gleichzeitig besagen, dass die Konzentrationsabhängigkeit von c_v bei Argon ceteris paribus erheblich grösser sein müsste als bei Luft, was von vornherein wohl wenig wahrscheinlich ist. Beispielsweise ergibt sich für die reduzierte Temperatur $\frac{T}{T_k} = 1{\cdot}132$ und das reduzierte Volumen 1 ($v = v_k$) nach unseren Messungen bei Luft (in Übereinstimmung mit Hausen) eine Zunahme der Molwärme c_v um $\Delta c_v = 0{\cdot}42$ cal, bei Argon um $\Delta c_v = 0{\cdot}49$ cal (gegenüber dem Grenzzustand bei grosser Verdünnung), während nach K. Onnes und Crommelin (bei linearer Extrapolation) in letzterem Falle $\Delta c_v = 1{\cdot}48$ cal betragen würde.

Breslau, Physik.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule.
Februar 1928.

Zur Theorie der spezifischen Wärme c_v einatomiger Flüssigkeiten bei hohen Temperaturen.

Von

A. Eucken und H. Seekamp.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 28.)

1. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf ein Temperaturgebiet, in dem für die Schwerpunktsbewegung der Molekeln das klassische Energieverteilungsgesetz als exakt zutreffend anzusehen ist[1]).

Aus der Tatsache, dass die Molwärme c_v bei einatomigen Flüssigkeiten dicht oberhalb des Schmelzpunktes im allgemeinen in der Nähe des Wertes 6 cal liegt (wenn man vom Wasserstoff und Helium absieht), geht hervor, dass die innere Energie neben dem von dem Energieverteilungsgesetz geforderten Anteil der kinetischen Energie $\left(\frac{3}{2} RT\right)$ noch einen etwa ebenso grossen Anteil an potentieller Energie enthalten muss. Es ist sehr wahrscheinlich, dass ein Teil dieser potentiellen Energie vorwiegend chemischer Natur ist und sich in einer Assoziation der Atome äussert, die bei hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes häufig ins Gewicht fällt. Auf diese Weise erklärt sich das Auftreten relativ hoher Molwärmen in der Nähe des Schmelzpunktes, die dann aber mit steigender Temperatur relativ rasch abzusinken pflegen. Besonders auffallend ist diese Erscheinung beim Quecksilber, für welches sich etwa folgende Zahlenreihe ergibt:

ϑ (° Celsius)	c_v
− 37	6·45
0	5·97
+100	5·45
+200	5·30

[1]) Betreffs eines Versuchs, den bei Wasserstoff und Helium sicher vorhandenen „Quanteneffekt“ der spezifischen Wärme des flüssigen Zustands rechnerisch zu erfassen, vgl. A. Eucken, Berl. Ber. 1914, 682; Vrhdlg. Physikal. Ges. 18, 18. 1916.

Charakteristisch für einen von der Assoziation der Atome herrührenden Anteil der Molwärmen dürfte die relativ starke, gegen die T-Achse konvexe Krümmung der c_v-T-Kurve sein. Da letztere nun (bei c_v, nicht bei c_p!) bei einer Reihe von Stoffen völlig fehlt, bei den übrigen mit steigender Temperatur stark abnimmt, ohne dass der gaskinetische Wert $\frac{3}{2} R$ der Molwärme erreicht wird, gelangt man zu der Überzeugung, dass ausser der nur bei tieferer Temperatur hervortretenden Assoziationsenergie noch ein weiterer Anteil potentieller Energie vorhanden sein muss. Wie bereits früher dargelegt wurde[1]), rührt dieser Anteil daher, dass die Flüssigkeitsatome eine Art Schwingungsbewegung ausführen; dieselbe wurde damals als annähernd harmonisch angesehen, woraus bekanntlich für die potentielle Energie der gleiche Betrag wie für die kinetische, und daher für die Molwärme der Wert $\frac{6}{2} R$ folgt, welcher ja auch durch Beobachtungen, die in nicht allzu grosser Entfernung vom Schmelzpunkt angestellt wurden, einigermassen bestätigt wird. Begibt man sich aber in das Gebiet höherer Temperaturen, so treten, wie die voranstehende Zahlenreihe, ganz besonders aber die Messungen am Argon[2]) erkennen lassen, recht erhebliche Unterschreitungen des Wertes $\frac{6}{2} R$ auf.

Im folgenden soll versucht werden, zu zeigen, dass es offenbar möglich ist, dieselben zu erklären, indem man an der Grundauffassung festhält, nach der die Atome in der Flüssigkeit eine Art Schwingungsbewegung ausführen, aber die speziellere Annahme, die Bewegung trage durchweg harmonischen Charakter, preisgibt. Tatsächlich wird man ja von vornherein nach unseren heutigen Vorstellungen (z. B. von der wenn auch rohen, aber trotzdem gut bewährten Vorstellung F. A. Lindemanns vom Schmelzprozess) bei Flüssigkeiten sehr viel eher Abweichungen von der Sinusform der Atomschwingungen als bei Festkörpern erwarten. Wären, wie es van der Waals u. a. annehmen, die Atome wirklich starr-elastisch, so würde man sogar zu einer scharfen Zickzackbewegung der Atome gelangen, der überhaupt keine potentielle Energie mehr innewohnt[3]).

1) A. Eucken, loc. cit. 2) Vgl. die vorangehende Abhandlung Fig. 9.

3) In der Tat führt daher die van der Waalssche Theorie dazu, dass c_v von der Dichte völlig unabhängig sein müsse, dass also für die Flüssigkeit derselbe Wert $c_v = \frac{3}{2} R$ gelten müsse, wie für das ideale Gas.

Es ist wahrscheinlich, dass sich bei realen elastischen Atomen die beiden idealen Grenzfälle bei sehr tiefer und sehr hoher Temperatur automatisch realisieren müssen: Bei tiefer Temperatur, wo die Intensität der Wärmebewegung gering ist, wird die Amplitude der Wärmeschwingungen nicht nur klein sein, sondern die Bewegung wird gleichzeitig stark abgerundet (weich), also sinusähnlich sein. Je höher die Temperatur und damit die Intensität der Wärmebewegung ist, desto stärker deformieren sich die Atomschalen bei ihrer gegenseitigen Berührung, desto rascher werden gleichzeitig die aneinanderprallenden Atome zur Umkehr gezwungen, da ja vorausgesetzt werden muss, dass die abstossende Kraft mit wachsender Deformation sehr stark zunimmt. Dies hat offenbar zur Folge, dass die Wärmebewegung sich nach und nach immer mehr einer scharfen Zickzackbewegung nähert, und daher im Grenzfall, bei unendlich hoher Temperatur, den Wert $c_v = \frac{3}{2} R$ erreichen muss[1]).

Ähnlich wie bei einatomigen Flüssigkeiten liegen die Verhältnisse vermutlich bei zweiatomigen Flüssigkeiten (z. B. Luft), bei denen die intraatomaren Schwingungen noch nicht erregt sind. Ausser der mehr oder weniger sinusförmigen Bewegung der Molekülschwerpunkte treten hier aber noch Rotationsschwingungen auf. Ob dieselben gleichfalls eine mehr harmonische oder zickzackförmige Gestalt besitzen, lässt sich von vornherein nicht angeben; der von ihnen herrührende Betrag zur Molwärme c_v muss daher zwischen $2R$ (harmonische Schwingungen) oder R (zickzackförmige, harte Schwingungen) liegen. Insgesamt sind daher für die Molwärmen c_v der Luft mit der Temperatur abnehmende Werte zwischen $\frac{10}{2} R = 10$ cal und $\frac{5}{2} R = 5$ cal zu erwarten. Aus der Tatsache (vgl. die voranstehende Arbeit Fig. 8), dass die beobachteten c_v-Werte der Luft bei hohen Temperaturen (oberhalb des kritischen Punktes) erheblich näher bei 5 cal als bei

[1]) Will man sich einer rohen grobsinnlichen Vorstellung bedienen, so stelle man sich die Atome als Stahlkugeln vor, die mit einer weichen Gummihülle überzogen sind: bewegt man die Kugeln nur wenig, so werden sie infolge der Elastizität des Gummis sinusförmig hin und her pendeln. Erteilt man ihnen aber grosse Geschwindigkeiten, so vermag das Gummi die Bewegung nur noch wenig zu beeinflussen; bei jedem Zusammenstoss wird es völlig beiseite gedrückt; eine Umkehr kommt also erst zustande, wenn sich die Stahlmassen nahezu berühren, d. h. die Bewegung ist annähernd zickzackförmig.

10 cal liegen, geht hervor, dass hier sowohl die Schwerpunktsschwingungen, als auch die Rotationsschwingungen relativ hart sind.

2. Wir haben nun versucht, voranstehende Vorstellung rechnerisch durchzuführen, indem wir annahmen, die Bewegung, vor allem die Umkehr der Atome bei ihrem Zusammenprall, werde bedingt durch eine Abstossungskraft, die durch eine Zentralkraft

$$\mathfrak{K} = \frac{a}{r^{n+1}} \tag{1}$$

dargestellt werden möge, wenn r den (bei der Schwingung) variablen Abstand bedeutet, während g den mittleren Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Atome darstellen möge (Fig. 1). Wir verfolgen die Schwingung des mittleren Atoms parallel zur x-Achse[1]) und denken uns die beiden Seitenatome festgehalten. Die (mit der Temperatur

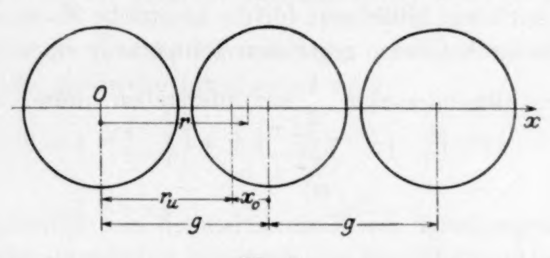


Fig. 1.

veränderliche) Entfernung, bis zu der sich die Atommittelpunkte bei ihren Schwingungen maximal (unter Einbeulung der äusseren Atomschalen) zu nähern vermögen, sei mit r_u bezeichnet. Berücksichtigt man die gleichzeitige Wirkung der beiden (rechts und links liegenden) Nachbaratome auf das schwingende Mittelatom, so beträgt nach (1) das Potential der fraglichen Kräfte:

$$\Phi = -\frac{a}{r^n} - \frac{a}{(2g - r)^n}, \tag{2}$$

wofür sich auch schreiben lässt:

$$\Phi(g) - \Phi(r) = a\left(\frac{1}{r^n} + \frac{1}{(2g - r)^n} - \frac{2}{g^n}\right), \tag{2a}$$

wenn man die Differenz der Potentiale im Punkt $r = g$ gegenüber einem beliebigen Punkte bildet. Da nun offenbar im Punkt $r = g$ die

[1]) Dass auf diese Weise die Berechnung nur für eine eindimensionale Bewegung durchgeführt wird, bedeutet prinzipiell keine Beschränkung.

kinetische Energie ihren Maximalwert $\left(\frac{1}{2} m \mathfrak{w}_0^2\right)$ annimmt, liefert das Energieprinzip in bekannter Weise für einen beliebigen Punkt, wo die Geschwindigkeit $\mathfrak{w}$ herrschen möge:

$$\frac{1}{2} m \mathfrak{w}_0^2 - \frac{1}{2} m \mathfrak{w}^2 = a \left(\frac{1}{r^n} + \frac{1}{(2g-r)^n} - \frac{2}{g^n}\right), \tag{3}$$

sowie für den Umkehrpunkt ($\mathfrak{w} = 0$):

$$\frac{1}{2} m \mathfrak{w}_0^2 = a \left(\frac{1}{r_u^n} + \frac{1}{(2g-r_u)^n} - \frac{2}{g^n}\right). \tag{3a}$$

Diese kinetische Energie $\frac{1}{2} m \mathfrak{w}_0^2$ ist offenbar der gesamten inneren Energie, soweit sie für das vorliegende Problem in Frage kommt, gleichzusetzen. Die Aufgabe der Berechnung besteht daher darin, zunächst den zeitlichen Mittelwert für die kinetische Energie zu bilden, welcher offenbar bei einer gegebenen Temperatur einen bestimmten Bruchteil der Gesamtenergie $\frac{1}{2} m \mathfrak{w}_0^2$ darstellen muss, so dass zu setzen ist:

$$\frac{\overline{\mathfrak{w}^2}}{\mathfrak{w}_0^2} = \varphi, \tag{4}$$

wobei φ entsprechend der Veränderlichkeit der Schwingungen bei wachsender Amplitude noch eine (zunächst unbekannte) Funktion der Temperatur darstellt. Die explizite Einführung der Temperatur erfolgt auf Grund des Energieverteilungsgesetzes erst relativ spät mittels des Gesetzes:

$$\frac{1}{2} m \overline{\mathfrak{w}^2} = \frac{kT}{2}. \tag{5}$$

Etwas mehr ins Detail gehend, gestaltet sich die Rechnung wie folgt. Aus (3) erhält man zunächst:

$$\frac{dr}{dt} = \sqrt{\mathfrak{w}_0^2 - \frac{2a}{m}\left(\frac{1}{r^n} + \frac{1}{(2g-r)^n} - \frac{2}{g^n}\right)} = \mathfrak{w}_0 \sqrt{1 - A\left(\frac{1}{r^n} + \cdots\right)}, \tag{6}$$

wenn man zur Abkürzung

$$\frac{a}{\frac{m}{2}\mathfrak{w}_0^2} = A \tag{7}$$

setzt.

Durch Integration gelangt man zu dem Ausdruck:

$$t = F(r) = \frac{1}{\mathfrak{w}_0} \int_g^r \frac{dr}{\sqrt{1 - A\left(\frac{1}{r^n} + \frac{1}{(2g-r)^n} - \frac{2}{g^n}\right)}} = \frac{1}{\mathfrak{w}_0} \int_g^r \frac{dr}{\sqrt{1 - \psi(r, A)}}. \tag{8}$$

Kombiniert man für bestimmte Werte von r (6) und (8), so ergibt sich $\mathfrak{w}$ als Funktion von der Zeit t. Man kann daher nach Quadrierung, wie oben angedeutet, den zeitlichen Mittelwert $\frac{\overline{\mathfrak{w}^2}}{\mathfrak{w}_0^2}$ bilden, womit man zu der gesuchten Funktion φ gelangt. Für die Gesamtenergie erhält man dann offenbar:

$$U = \frac{3}{2} M \mathfrak{w}_0^2 = \frac{3}{2} M \frac{\overline{\mathfrak{w}^2}}{\varphi} = \frac{3}{2} \frac{RT}{\varphi}. \tag{9}$$

Bei der Durchführung der Berechnung kommt es offenbar in erster Linie auf die Auswertung des Integrals (8) an.

In rein mathematischer Hinsicht böte dieselbe keine besonderen Schwierigkeiten, da die Funktion

$$f(r, A) = \frac{1}{\sqrt{1 - \psi(r, A)}} \tag{10}$$

leicht in eine NEWTONsche Binomialreihe entwickelbar ist, die dann als Potenzreihe gliedweise integrierbar wäre:

$$\begin{aligned} f(r, A) &= 1 - \binom{-\frac{1}{2}}{1} \psi + \binom{-\frac{1}{2}}{2} \psi^2 - \binom{-\frac{1}{2}}{3} \psi^3 + - \cdots \\ &= 1 + \frac{1}{2} \psi + \frac{3}{8} \psi^2 + \frac{15}{48} \psi^3 + \cdots \end{aligned}$$

Denn es muss $0 < \psi < 1$ sein, da $f(r, A)$ auf Grund seiner physikalischen Bedeutung (siehe 6.) niemals imaginäre Werte annehmen darf. Nun ist aber die Grösse $\psi(r, A)$ nicht klein gegen 1, so dass eine grosse Anzahl von Gliedern berücksichtigt werden müsste. Wir entschlossen uns also, die Funktion (10) an einer genügenden Anzahl von Stellen zu berechnen und durch numerische Integration nach SIMPSON den Verlauf der Funktion (8): $t = F(r)$ schrittweise von $r = g$ bis $r = r_u$ festzustellen.

Die Anwendung einer graphischen Methode machte es erforderlich, für die in den voranstehenden Gleichungen auftretenden Konstanten g und A bzw. r_u von vornherein n u m e r i s c h e W e r t e einzusetzen, die annähernd den wirklichen Verhältnissen beim Argon entsprechen. g ergibt sich unmittelbar aus der Dichte bzw. dem Molvolumen v zu:

$$g = \sqrt[3]{\frac{v_M}{N_L}} = \sqrt[3]{\frac{M}{N_L \cdot \varrho}} = \sqrt[3]{\frac{39{\cdot}88}{1{\cdot}42 \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}}} = 3{\cdot}6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \tag{11}$$

wenn man für die Dichte ϱ den in der Nähe des Schmelzpunktes gefundenen Wert einsetzt.

Einen passenden Wert für die Grösse A erhielten wir auf folgendem Wege:

Für den Punkt r_u ist $\mathfrak{w} = 0$, so dass nach (7) und (3a):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{r_u^n} + \frac{1}{(2g - r_u)^n} - \frac{2}{g^n}, \tag{12}$$

es ist daher erforderlich, zunächst r_u zu berechnen. Wir wenden hierzu die EINSTEINsche Formel[1]) an:

$$\nu_0 = \text{etwa} \frac{3{\cdot}3 \cdot 10^7}{M^{1/3} \chi^{1/2} \varrho^{1/6}}, \tag{13}$$

obgleich uns bewusst ist, dass dieselbe für Flüssigkeiten nur noch angenäherte Werte liefern kann, zumal sie auch für feste Körper, für die sie ursprünglich abgeleitet ist, nicht exakt gilt. Bei $T = 90°$ ist $\varrho \simeq 1{\cdot}40$, das Molekulargewicht $M = 39{\cdot}88$; die Kompressibilität $\chi = 2{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$ [2]). Daraus folgt:

$$\nu_0 = \frac{3{\cdot}3 \cdot 10^7}{3{\cdot}42 \cdot 1{\cdot}57 \cdot 1{\cdot}06 \cdot 10^{-5}} = 5{\cdot}8 \cdot 10^{11}.$$

Setzen wir $g - r_u = x_0$, so gilt in erster Annäherung:

$$a \cdot \int_0^{x_0} x\,dx = \frac{a x_0^2}{2} = \frac{kT}{2};$$

andererseits ist $$2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{a}{m}},$$

also $$a = (2\pi\nu_0)^2 m;$$

damit wird:

$$x_0^2 = \frac{kT}{a} = \frac{kT}{(2\pi\nu_0)^2 m} = \frac{RT}{(2\pi\nu_0)^2 M} = \frac{8{\cdot}31 \cdot 10^7 \cdot 90}{4\pi^2 \cdot 3{\cdot}36 \cdot 39{\cdot}9 \cdot 10^{23}} = 13{\cdot}9 \cdot 10^{-18}$$

$$x_0 = 3{\cdot}72 \cdot 10^{-9},$$

womit:

$$r_u = (g - x_0) = (3{\cdot}6 - 0{\cdot}37) \cdot 10^{-8} = \text{etwa } 3{\cdot}2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Durch Einsetzen in (12) erhält man A, so dass dann sämtliche Daten für die Berechnung bei der bisher angenommenen Temperatur ($T = 90°$) vorliegen.

Beim Übergang zu höheren Temperaturen kann man die Grösse g festhalten, da ja eine Erwärmung bei konstantem Volumen ins Auge gefasst wird. Dagegen ändert sich r_u; und zwar wird r_u um so kleiner, je höher die Temperatur wird. Man geht hierbei praktisch am besten

[1]) Ann. Phys. **34**, 170, 590. 1911. [2]) A. EUCKEN, Vrhdlg. Physikal. Ges. **18**, 17. 1916.

in der Weise vor, dass man von vornherein bestimmte Werte von r_u festlegt, z. B. 3·1 und $3{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$ cm (anstatt $3{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ cm); die entsprechenden Temperaturen T usw. ergeben sich dann nachträglich, sobald φ berechnet ist, indem man auf Grund von (4) und (5) setzt:

$$\frac{\overline{\mathfrak{w}_1^2}}{\overline{\mathfrak{w}_2^2}} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{\varphi_1 \mathfrak{w}_{01}^2}{\varphi_2 \mathfrak{w}_{02}^2} = \frac{\varphi_1 A_2}{\varphi_2 A_1}, \tag{14}$$

da ja T_1 ($= 90°$) als gegeben angenommen wird.

Bei der graphischen Integration von (8) tritt nun insofern eine Schwierigkeit auf, als der Ausdruck (8) unter dem Integralzeichen an der Stelle r_u unendlich gross wird. Bei einer kleinen Vernachlässigung ist es jedoch möglich, auch diese Integralwerte mit einer ausreichenden Genauigkeit zu erhalten. Aus (3a) folgt nämlich:

$$\mathfrak{w}_0^2 = \frac{2\,a}{m}\left(\frac{1}{r_u^n} + \frac{1}{(2\,g - r_u)^n} - \frac{2}{g^n}\right).$$

Durch Einsetzen in (3):

$$\mathfrak{w}^2 = \frac{2\,a}{m}\left\{\frac{1}{r_u^n} + \frac{1}{(2\,g - r_u)^n} - \frac{2}{g^n} - \frac{1}{r^n} - \frac{1}{(2\,g - r)^n} + \frac{2}{g^n}\right\}. \tag{15}$$

Da sich hier $+\frac{2}{g^n}$ und $-\frac{2}{g^n}$ wegheben, ist es erlaubt, von den Stellen r_1 an, wo $f(r, A)$ die Werte 3 bis 4 annimmt, $\frac{1}{(2\,g - r)^n}$ gegen $\frac{1}{r^n}$ zu vernachlässigen. Daher wird hier:

$$\mathfrak{w}^2 = \left(\frac{d\,r}{d\,t}\right)^2 = \frac{2\,a}{m} \cdot \frac{r_1^n - r_u^n}{(r_u\,r_1)^n} = \frac{2\,a}{m\,r_u^n}\left(1 - \left(\frac{r_u}{r_1}\right)^n\right) \tag{16}$$

oder:

$$t_{r_1}^{r_u} = \sqrt{\frac{m\,r_u^n}{2\,a}} \cdot \int_{r_1}^{r_u} \frac{d\,r}{\sqrt{1 - \left(\frac{r_u}{r}\right)^n}}. \tag{17}$$

Durch Substitution $\left(\frac{r_u}{r}\right)^n = x^2$ geht das Integral über in:

$$t = \sqrt{\frac{m\,r_u^n}{2\,a}} \int_{\left(\frac{r_u}{r_1}\right)^{\frac{n}{2}}}^{1} \frac{\left(-\frac{2}{n}\,r_u\right) x^{-\left(\frac{2}{n}+1\right)}\,d\,x}{\sqrt{1 - x^2}}, \tag{18}$$

der oben bezeichnete Wert r_1 liegt nun so nahe an r_u, dass x im Mittel den Wert 0·99 annimmt; da $n = 10$, 20 und 30 gesetzt wird, ist

$x^{-\left(\frac{2}{n}+1\right)}$ so nahe an 1, dass wir diesen Faktor $= 1$ setzen können[1]. Wenn also von g bis r_1 numerisch oder graphisch integriert ist, wird für r_1 bis r_u dem erhaltenen Wert noch hinzugefügt:

$$\Delta t = \frac{2}{n}\sqrt{\frac{m\, r_u^{n+2}}{2\,a}} \int\limits_{\left(\frac{r_u}{r_1}\right)^{\frac{n}{2}}}^{1} \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{2}{n}\sqrt{\frac{m\, r_u^{n+2}}{2\,a}} \left\{\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,sin}\left(\frac{r_u}{r_1}\right)^{\frac{n}{2}}\right\}, \tag{19}$$

oder in unserem Falle, da wir immer $\mathfrak{w}_0 t$ berechnen:

$$\Delta(\mathfrak{w}_0 t) = \frac{2}{n}\sqrt{\frac{r_u^{n+2}}{A}} \left\{\frac{\pi}{2} - \operatorname{arc\,sin}\left(\frac{r_u}{r_1}\right)^{\frac{n}{2}}\right\}. \tag{20}$$

An diesem Wert wird noch eine Korrektion angebracht durch Vergleich der Ordinaten in r_1 durch direkte Berechnung:

$$f(r_1, A) = \frac{1}{\sqrt{1-\psi(r_1, A)}} = \frac{1}{\sqrt{1 - A\left(\frac{1}{r_1^n} + \frac{1}{(2\,g - r_1)^n} - \frac{2}{g^n}\right)}}$$

nach Gleichung (16):

$$f_1(r_1, A) = \frac{r_u^n}{A\left(1 - \left(\frac{r_u}{r_1}\right)^n\right)}.$$

---

[1]) Dass diese Vernachlässigung erlaubt ist, zeigt auch eine systematische Lösung und Reihenentwicklung:

Man substituiert in (18) $x = \sin z$, $dx = \cos z\, dz$, dann wird das Integral, wenn $-\left(\frac{2}{n}+1\right) = m$

$$\int \frac{x^m\, dx}{\sqrt{1-x^2}} = \int \sin^m z\, dz.$$

Da x immer nahe an 1, z also nahe $\frac{\pi}{2}$, entwickeln wir die Funktion $f(z) = \sin^m z$ an der Stelle $\frac{\pi}{2}$:

$$f(z) = 1 - \frac{m}{2!}\left(z - \frac{\pi}{2}\right)^2 - \frac{m^2 + 2\,m\,(m-1)}{4!}\left(z - \frac{\pi}{2}\right)^4 - \cdots$$

$$\int f(z)\, dz = z - \frac{m}{2!} \cdot \frac{\left(z - \frac{\pi}{2}\right)^3}{3} - \cdots$$

$\left(z - \frac{\pi}{2}\right)$ hat im Mittel die Grössenordnung $0{\cdot}25 =$ etwa $\frac{\pi}{13}$, das zweite Glied also $\frac{27}{13000} = 0{\cdot}0023$. Dieser Wert liegt bereits unter der Fehlergrenze der numerischen Integrationen, so dass das zweite und die folgenden Glieder vernachlässigt werden können. Für den Wert des Integrals bleibt also z, d. h. $\operatorname{arc\,sin} x$ übrig, $q \cdot e \cdot d$.

f_1 ist bis 4 % kleiner als f; wir haben daher $\Delta \mathfrak{w}_0 t$ um den entsprechenden Betrag erhöht. Die oben angedeutete Ermittlung des zeitlichen Mittelwerts von $\mathfrak{w}^2$ erfolgt gleichfalls auf graphischem Wege, und zwar, indem man auf Grund der Beziehung:

$$\varphi = \frac{\int_0^{w_0 t(r_u)} \left(\frac{\mathfrak{w}}{\mathfrak{w}_0}\right)^2 dt}{w_0\, t\,(r_u)}$$

die Funktion $\left(\frac{\mathfrak{w}}{\mathfrak{w}_0}\right)^2$ in Abhängigkeit von $\mathfrak{w}_0 t$ zeichnet, den Flächeninhalt der Figur ermittelt und schliesslich durch $\mathfrak{w}_0 t\,(r_u)$ dividiert, so dass nunmehr T nach Gleichung (14) und U nach Gleichung (9) berechnet werden kann.

Da die angewandte, vorwiegend graphische Berechnungsmethode nicht ohne weiteres eine Differentiation der Funktion (9) gestattet, bleibt nichts übrig, als auf die direkte Ermittlung der wahren spezifischen Wärme zu verzichten und sich mit mittleren spezifischen Wärmen zu begnügen, die durch eine Differenzbildung:

$$\overline{C_v} = \frac{U_2 - U_1}{T_2 - T_1} \tag{21}$$

zu erhalten sind:

Da die Berechnung grosse Sorgfalt erfordert, wenn man einigermassen zuverlässige Ergebnisse zu erhalten wünscht, und daher recht zeitraubend ist, begnügten wir uns, dieselbe für je drei r_u-Werte und drei verschiedene Werte für den Abstossungsexponenten n durchzuführen. Die wesentlichsten Zahlenergebnisse sind in nachfolgender Tabelle wiedergegeben, während der für die drei verschiedenen Abstossungsexponenten sich ergebende Temperaturverlauf der Mol-

n	r	A	$\int_0^{\mathfrak{w}_0 t(r_u)} \left(\frac{\mathfrak{w}}{\mathfrak{w}_0}\right)^2 dt$	$\mathfrak{w}_0 t_g^{r_u}$	φ	T ber.	U	$\overline{C_v}$	T Mittel
10	3·2	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-75}$	$3{\cdot}255 \cdot 10^{-9}$	0·6131	0·5305	(90)	506	(5·62)	(45)
	3·1	$1{\cdot}338 \cdot 10^{-75}$	$4{\cdot}035 \cdot 10^{-9}$	0·7498	0·5382	156	863	5·42	123
	3·0	$0{\cdot}831 \cdot 10^{-75}$	$5{\cdot}050 \cdot 10^{-9}$	0·9047	0·558	261	1390	5·08	208
20	3·2	$1{\cdot}54 \cdot 10^{-150}$	$3{\cdot}341 \cdot 10^{-9}$	0·5663	0·591	(90)	454	(5·05)	(45)
	3·1	$0{\cdot}774 \cdot 10^{-150}$	$4{\cdot}314 \cdot 10^{-9}$	0·6983	0·616	194	939	4·66	142
	3·0	$0{\cdot}3678 \cdot 10^{-150}$	$5{\cdot}121 \cdot 10^{-9}$	0·7849	0·653	416	1892	4·29	305
30	3·2	$1{\cdot}514 \cdot 10^{-225}$	$3{\cdot}387 \cdot 10^{-9}$	0·5379	0·628	(90)	426	(4·74)	(45)
	3·1	$0{\cdot}564 \cdot 10^{-225}$	$4{\cdot}385 \cdot 10^{-9}$	0·6405	0·685	263	1144	4·15	176
	3·0	$0.208 \cdot 10^{-225}$	$5{\cdot}482 \cdot 10^{-9}$	0·7576	0·724	754	2100	3·99	509

wärmen des Argons zugleich mit den in der vorangehenden Arbeit mitgeteilten Messungsergebnissen auf Fig. 2 dargestellt ist.

Es ergibt sich, dass die Berechnung in der Tat zu einer Abnahme der Molwärme c_v mit steigender Temperatur führt, doch ist es mit Hilfe der gewählten Ansätze offenbar nicht möglich, die Berechnung dem beobachteten Temperaturverlauf quantitativ anzupassen.

In Anbetracht der Grösse der Abweichungen ist es wohl nicht wahrscheinlich, dass diese durch ein exakteres Rechenverfahren, das unter anderem die Geschwindigkeitsverteilung der Atome zu berücksichtigen hätte, zu beseitigen sind; wir glauben vielmehr schliessen zu dürfen, dass die Ursache tiefer liegt. Zunächste besteht die Möglichkeit, dass auch beim Argon (ähnlich wie beim Quecksilber) bei

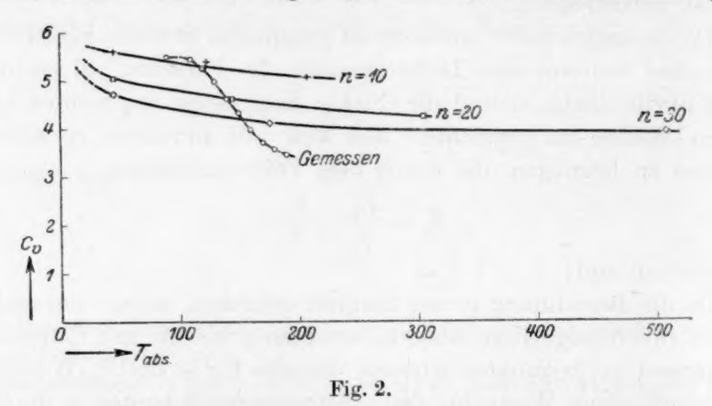


Fig. 2.

tiefen Temperaturen ein Teil der potentiellen Energie von einer Assoziation herrührt. Man erkennt, dass in der Tat die Übereinstimmung der von uns berechneten Kurven (z. B. für $n = 30$) etwas verbessert wird, wenn man annimmt, dass bei Argon bei 90° bereits etwa 1 cal auf Rechnung der Assoziation zu rechnen sei.

Wahrscheinlicher ist indessen die Annahme, dass es unzulässig ist, die Abstossungskraft durch Gleichung (1), also als Zentralkraft, darzustellen. Bemerkenswerterweise wird dieses Ergebnis ja auch durch Berechnungen, die auf der Wellenmechanik beruhen, bestätigt[1]). Es wäre nunmehr selbstverständlich von Interesse, die Berechnung mit völlig anderen Entfernungsgesetzen für die Abstossungskraft durchzuführen; durch Probieren würde es dann wahrscheinlich mög-

---

[1]) Vgl. z. B. Unsöld, Naturwiss. **15**, 681. 1927.

lich sein, auf empirischem Wege eine verhältnismässig konkrete Aussage über den Verlauf der Entfernungsfunktion zu machen.

Freilich würde vorläufig auf alle Fälle die Möglichkeit des Vorhandenseins eines von der Assoziation der Atome herrührenden Anteils der Molwärmen eine recht bedenkliche Unsicherheit mit sich bringen, so dass es fraglich ist, ob es sich im Hinblick auf die zeitraubende Rechenarbeit lohnt, das Problem in der angedeuteten Richtung weiter zu verfolgen.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Annahme, dass die Atome von elastischen Hüllen umgeben seien, deren Abstossungskraft durch ein Potenzgesetz von der Gestalt (1) dargestellt werden kann, wird der Versuch gemacht, die Abnahme der Molwärme des flüssigen Argons mit wachsender Temperatur zu berechnen, doch gelingt auf diese Weise nur eine qualitative, nicht aber eine quantitative Wiedergabe der Beobachtungsergebnisse.

Breslau, Physikal.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule.
Februar 1928.

Zum Mechanismus der Wasserstoffionen-Katalyse[1].

Von

Erich Müller.

(Eingegangen am 27. 3. 28.)

Über das Wesen der Katalyse, welche die beiden Ionen, die das Wasser bildet, auf die mannigfachsten chemischen Reaktionen ausüben, sind die verschiedensten Ansichten geäussert worden. Nach den Untersuchungen von Heinrich Goldschmidt[2]) darf als sicher angenommen werden, dass die Wasserstoffionen nicht als solche, sondern als komplexe Ionen, d. h. nach Addition eines Neutralteils als Katalysatoren anzusprechen sind. So erfolgt nach ihm beispielsweise die Esterbildung nach der Gleichung

$$ROHH^{\cdot} + RCOOH = RCOOR + H_2OH^{\cdot}, \tag{1}$$

während andererseits nach der Gleichgewichtsreaktion

$$ROH + H_2OH^{\cdot} \rightleftarrows ROHH^{\cdot} + H_2O \tag{2}$$

diese komplexen Ionen gebildet werden. Diese Feststellung beantwortet noch nicht die Frage, warum die komplexen Ionen die Ester-

[1]) Die Punkte bedeuten Elektronen. Die in der Verbindungslinie zweier Atomsymbole stehenden gehören beiden Atomen zu. Die in der Nähe des Atoms befindlichen Punkte bedeuten ureigene, die entfernten geliehene Elektronen. Die Zahl der ein Atomsymbol umgebenden Punkte oder Elektronen muss in erlaubten Molekülen 8, nur beim Wasserstoff 2 sein. Für R ist in strenger Schreibweise zu setzen

$$\begin{matrix} H \\ : \\ H{\cdot\cdot}R{\cdot} \\ : \\ H \end{matrix}$$

Ist in einem erlaubten Molekül die Zahl der Elektronen gleich der Summe der Aussenelektronen der komponierenden Atome, dann ist das Molekül neutral. Sind mehr Elektronen vorhanden, so werden diese nicht durch einen Punkt, sondern durch einen Strich gekennzeichnet. Es handelt sich dann um negative Ionen. Sind weniger Elektronen vorhanden, so wird jedes fehlende durch einen Kreis ° gekennzeichnet. Es handelt sich dann um positive Ionen. Siehe auch Z. Elektrochem. **33**, 253, 561. 1927.

[2]) Heinrich Goldschmidt, Z. physikal. Chem. **60**, 728. 1907.

bildung erleichtern. Dieses vermag, wie mir scheint, die Elektronentheorie des Baues der Moleküle im Verein mit einer Regel zu tun, nach welcher bei einer chemischen Reaktion in keiner Phase über die Zeit eines Elektronensprungs eine elektronenunbefriedigte, d. h. eine unerlaubte Molekel auftreten darf[1]).

Denken wir uns ein Molekül Alkohol und ein Molekül Säure, die unter Esterbildung und Wasserbildung reagieren sollen, so müssen sie, damit die nöt'ge Umgruppierung der Elektronen gemäss (A) → (B) stattfindet

```
            ..                          ..
         R··O··H                   R| ··O··H
            ..                          ..
   ____________________    →       :  ‾‾‾|:
          ..                               |
   R··C··O··H                 R··C··O:    |H          (I)
      ::  ..                     ::  ..   |
     :O:                        :O:       |
        (A)                         (B)
```

in der bei (A) gezeichneten Lage zusammentreffen, d. h. es müssen die vier in Frage kommenden Atome im gleichen Moment zusammenstossen.

Bei der Reaktion zwischen dem mit dem *H*-Ion verbundenen Alkohol und der Säure gemäss (C) → (D) ist das dagegen nicht notwendig:

```
           H°                       | H
           ..                       |  :
        R··O··H                   R | ··O··H
           ..                          ..
   ____________________    →      :  ____________     (II)
         ..
   R··C··O:                  R··C··O:
      ::  :                     ::  ..
     :O: H                     :O:  H°
       (C)                        (D)
```

Hier genügt der Zusammenstoss von nur zwei Atomen, des Kohlenstoffs in *R* und des *O* gemäss (C). Die nach der Abspaltung des Wassers verbleibende erlaubte Molekel bei (D) ist positiv geladen und stellt nichts anderes vor, als die Komplexverbindung des Esters mit dem Wasserstoffion, die auch GOLDSCHMIDT annimmt. Diese setzt sich mit dem Wasser oder mit dem Alkohol ins Gleichgewicht gemäss

$$RCOORH^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows RCOOR + H_2OH^{\cdot} \qquad (3)$$

oder

$$RCOORH^{\cdot} + ROH \rightleftarrows RCOOR + ROHH^{\cdot} \qquad (4)$$

Da der Wasserstoff nur mit 2 Elektronen Edelgasform besitzt, so sind isolierte positive Wasserstoffionen oder Wasserstoffkerne nicht

[1]) Z. Elektrochem. **31**, 46, 145. 1925.

erlaubt. Seine beiden Elektronen erhält der Wasserstoffkern durch Vereinigung mit Wasser, Alkohol oder Ester:

$$\overset{H^{\circ}}{}\quad H \cdot\cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} \cdot\cdot H; \qquad R \cdot\cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} \cdot\cdot H; \qquad R \cdot\cdot \underset{:\ddot{O}:}{\overset{}{C}} \cdot\cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

(jeweils mit H° am mittleren O gebunden)

Freie Wasserstoffionen treten auch bei den Reaktionen (2), (3) und (4) nicht auf. (2) erfolgt z. B. nach

$$\frac{\begin{matrix} H \\ \vdots \\ R \cdot\cdot O: \\ \cdot\cdot \end{matrix}}{\begin{matrix} H^{\circ} \\ \cdot\cdot \\ H \cdot\cdot O \cdot\cdot H \\ \cdot\cdot \end{matrix}} \quad \rightleftarrows \quad \begin{matrix} H \\ \vdots \\ R \cdot\cdot O: \\ \cdot\cdot \\ H^{\circ} \end{matrix} \over \begin{matrix} \cdot\cdot \\ H \cdot\cdot O \cdot\cdot H \\ \cdot\cdot \end{matrix}$$

Es leuchtet ein, dass die Wahrscheinlichkeit für das Stattfinden der Reaktion (II) vielmals grösser ist, als für das Stattfinden von (I).

Ganz dieselben Überlegungen gelten für die Verseifung der Ester. Man braucht nur die Gleichungen (I) und (II) von rechts nach links zu lesen, um zu erkennen, dass bei der Reaktion zwischen Wasser und Ester vier Atome, bei der zwischen Wasser und dem Komplexion aus Ester und Wasserstoffion dagegen nur zwei Atome zusammentreffen müssen.

Auch bei der Verseifung durch *OH*-Ionen, die an sich erlaubte Moleküle darstellen, bedarf es gemäss (E) → (F) nur des Zusammenstosses zweier Atome

$$\underset{\text{(E)}}{\begin{matrix} R \\ \vdots \\ R \cdot\cdot C \cdot\cdot O: \\ \vdots\ \ \cdot\cdot \\ :O: \end{matrix} \Bigg| \begin{matrix} :\overset{\cdot\cdot}{O} \cdot\cdot H \\ \\ \\ \end{matrix}} \quad \rightarrow \quad \underset{\text{(F)}}{\begin{matrix} R \cdot\cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} \cdot\cdot H \\ \hline R \cdot\cdot C \cdot\cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}} - \\ \vdots \\ :O: \end{matrix}} \qquad \text{(III)}$$

Die nach Abspaltung des Alkohols bei (F) verbleibende Molekel ist das Anion der entstehenden Säure. In derselben Weise wie oben sind sämtliche analoge durch Säuren bewirkte Katalysen zu erklären.

Ergebnisse neuer Messungen der Wärmeleitfähigkeit fester krystallisierter Stoffe bei 0° und −190° C.

Von

A. Eucken und G. Kuhn.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 28.)

1. Einleitung.

Wie von EUCKEN und NEUMANN[1]) gezeigt wurde, tritt bei Wismut und Antimon eine auffallende Verkleinerung der Wärmeleitfähigkeit ein, wenn man von kompakten Aggregaten grösserer Krystalle zu feinkrystallinischem Material übergeht. Da die elektrische Leitfähigkeit keine entsprechende Herabsetzung erfährt, wurde der Schluss gezogen, dass der geschilderte „Korngrösseneffekt" lediglich dem nichtmetallischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit der genannten Metalle zuzuschreiben sei. Wie weiterhin gezeigt wurde[2]), lässt sich eine derartige Herabsetzung der nichtmetallischen Wärmeleitfähigkeit durch intrakrystalline Grenzflächen im Prinzip gut mit der von DEBYE entwickelten Theorie der Wärmeleitfähigkeit[3]) in Einklang bringen, indem an jeder derartigen Grenzfläche eine Störung der die Wärmeleitung besorgenden elastisch-thermischen Wellen anzunehmen ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht in Angriff genommen, bei einer Anzahl von Nichtmetallen den bisher nur beim Wismut und Antimon beobachteten Korngrösseneffekt zu verfolgen.

In der Tat gelang dies in recht befriedigender Weise beim Kalkspat, der relativ leicht sowohl in Gestalt gut ausgebildeter Krystalle, wie auch als kompaktes feinkrystallinisches Material in Gestalt natürlichen Marmors zu beschaffen war. Da sich indessen bald zeigte, dass weitere geeignete natürliche Versuchssubstanzen nicht zu finden waren, musste der Weg einer synthetischen Herstellung beschritten werden. Nachdem die Herstellung rissefreier krystallinischer Versuchskörper

---

[1]) EUCKEN und NEUMANN, Z. physikal. Chem. 111, 431. 1924. [2]) Z. techn. Physik 6, 689. 1925. [3]) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie. Göttinger Wohlskehlvorträge. S. 46 ff. Leipzig und Berlin 1914.

aus dem Schmelzfluss fehlgeschlagen war[1]), wurde der Versuch gemacht, feingepulvertes Material unter hohem Druck (mittels einer hydraulischen Presse) zusammenzupressen. Wir gelangten in der Tat auf diese Weise, namentlich wenn die Pressung feucht erfolgte, in einer ganzen Reihe von Fällen zu ausgezeichneten Versuchskörpern, die mindestens die gleiche Festigkeit besassen wie die kompakten Krystalle, doch handelt es sich hierbei ausschliesslich um regulär krystallisierende Stoffe; nichtreguläre Stoffe liessen sich meistens überhaupt nicht pressen, zum mindesten besassen die erhaltenen Probekörper eine erheblich geringere Festigkeit[2]), als die kompakten Krystalle der gleichen Substanz, so dass eine Messung ihrer Wärmeleitfähigkeit, soweit sie überhaupt durchführbar gewesen wäre, keine Ergebnisse hätte erwarten lassen, die mit den an den entsprechenden Krystallen erhaltenen vergleichbar gewesen wären. Aus den Messungsergebnissen, die an derartigen Presskörpern erhalten wurden, ging nun hervor, dass der Korngrösseneffekt gerade bei regulären Nichtmetallen zum mindesten ausserordentlich klein ist, wodurch eine zuerst von FEUSSNER[3]) ausgesprochene Vermutung, sowie Ergebnisse von Wärmeleitfähigkeitsmessungen an regulären Metallen, die einerseits von EUCKEN und DITTRICH[4]), andererseits von GRÜNEISEN und GOENS[5]) erhalten wurden, bestätigt wurden. Zwar konnte auf diese Weise zu der Frage des Korngrösseneffekts nur ein bescheidener Beitrag geliefert werden. Auf der anderen Seite ergab sich aber zufolge der Tatsache, dass bei regulär-krystallisierenden Stoffen die durch Pressung hergestellten Probekörper praktisch das gleiche Wärmeleitvermögen zeigen wie kompakte Krystalle, die Möglichkeit, eine Reihe Substanzen (vor allem auch Mischkrystalle) systematisch auf ihre Wärmeleitfähigkeit zu untersuchen, bei denen die Beschaffung von Krystallen Schwierigkeiten verursachte oder von vornherein undurchführbar war. Im Anschluss an derartige Messungen wurde noch das Wärmeleitvermögen einer Anzahl von (grossenteils natürlichen) Krystallen untersucht, dessen Kenntnis zur Vervollständigung der bisher erhaltenen allgemeinen Ergebnisse von Interesse erschien.

---

[1]) Zum Erfolg würde wahrscheinlich eine Apparatur führen, bei der man die Schmelze unter Druck erstarren lassen kann, bei der also die Entstehungsbedingungen des Marmors nachgeahmt werden. [2]) Vgl. hierzu insbesondere T. v. HAGEN, Z. Elektrochem. **25**, 375. 1919. [3]) FEUSSNER, Z. physikal. Chem. **114**, 320. 1924. [4]) EUCKEN und DITTRICH, Z. physikal. Chem. **125**, 711. 1927. [5]) GRÜNEISEN und GOENS, Z. Physik **44**, 615. 1927.

2. Experimenteller Teil.

a) Versuchsanordnung und Messverfahren zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit.

Dem gesamten Charakter der Untersuchung entsprechend kam es uns nicht darauf an, Präzisionsmessungen im eigentlichen Sinne auszuführen, sondern ein möglichst reichhaltiges Versuchsmaterial mit einer Methode durchzumessen, die ein rasches und zuverlässiges Arbeiten gestattet, vor allem frei ist von grösseren systematischen Fehlern. Es konnte daher ohne wesentliche Abänderungen die bereits von Eucken[1]), Eucken und Schott[2]), Eucken und Neumann[3]), sowie Eucken und Dittrich[4]) benutzte Apparatur verwandt werden(vgl. Fig. 1), bei der die in einem kleinen elektrischen Ofen O entwickelte Wärme grossenteils durch den zylindrischen Messkörper M stationär abfliesst. Ofen und Messkörper werden durch die Spannfeder Sp und die Stahldrähte SS fest an die Grundplatte G gepresst; zur Verbesserung des Wärmekontakts befindet sich an den Berührungsstellen der Versuchskörper mit dem Ofen und der Grundplatte (bei K und K') eine dünne Schicht von Zinnamalgam. Die Versuchseinrichtung wird nach aussen abgeschlossen durch eine Messingglocke C, welche nach dem Einbau des Versuchskörpers bei LL mit Weichlot befestigt wird, und welche sich nach oben zunächst in ein die Stromzuführungsdrähte umschliessendes Metallrohr, später in ein Glasrohr fortsetzt. Die Messung des Temperaturabfalls im Versuchskörper geschah thermoelektrisch, und zwar erwies es sich, um die mittlere Temperatur des Messstabes genau angeben zu können, als zweckmässig, die von Neumann und Dittrich benutzte Anordnung beizubehalten, bei der zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen den Bohrlöchern BB zwei Kupfer-Konstantanthermoelemente zur Anwendung gelangten; die Gegenlötstellen derselben waren an zwei dicke Platin-

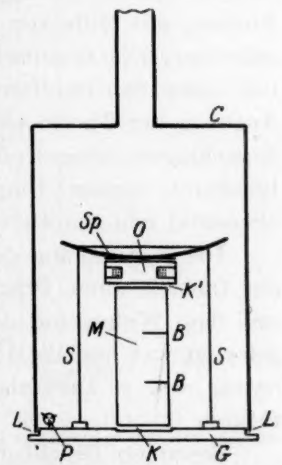


Fig. 1. Schema der benutzten Versuchsanordnung.

1) Eucken, Vrhdlg. Physikal. Ges. **16**, 262. 1914. 2) Eucken und Schott, Vrhdlg. Physikal. Ges. **18**, 27. 1916. 3) Eucken und Neumann, loc. cit. 4) Eucken und Dittrich, loc. cit.

drähte angelötet, die gemeinsam in eine (gleichfalls mittels eines dicken Platindrahtes an der Grundplatte befestigte) Glasperle *P* eingeschmolzen waren. Die 0·5 bis 0·7 cm tiefen Bohrungen *BB* waren je nach der Beschaffenheit des Versuchsmaterials 0·7 bis 1·0 mm weit und durchschnittlich etwa 1 cm voneinander entfernt; die Lötstellen der Thermoelemente waren in dieselben vorsichtig mit Picein eingebettet.

Die Eichung der Thermoelemente geschah in der Nähe von 0° durch Verwendung verschieden temperierter Bäder, deren Temperaturen mittels eines geeichten Präzisions-Beckmann-Thermometers gemessen wurden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde die Eichung mit Hilfe von flüssigen Stickstoff-Sauerstoffmischungen verschiedener Zusammensetzung vorgenommen, deren Temperaturen mittels eines Sauerstofftensionsthermometers gemessen wurden[1]). Die Angaben der Thermoelemente wurden im allgemeinen durch direkte Ausschlagsmessungen eines Siemens-Halskeschen Spiegelgalvanometers bestimmt, dessen Empfindlichkeit täglich (mittels eines Normalelements) neu ermittelt wurde.

Die Bestimmung der elektrisch zugeführten Energie erfolgte aus der (mittels eines Präzisionsamperemeters gemessenen) Stromstärke und dem Widerstand der Heizspule; da letztere aus Konstantan angefertigt war und die Überhitzung des Heizkörpers nur wenige Grade betrug, war es ausreichend, den Widerstand bei den Versuchstemperaturen 0° und — 190° ein für allemal festzulegen.

Besondere Beachtung wurde der Elimination der Wärmeverluste geschenkt; sie erfolgte im Prinzip nach der zuerst von A. Eucken angegebenen Methode[2]), die auf der Ausführung mindestens zweier Messungen bei Füllung der Apparatur mit Gasen verschiedener Wärmeleitfähigkeit und Extrapolation der erhaltenen Ergebnisse auf die Wärmeleitfähigkeit null des Füllgases beruht. Während sich indessen bei der damals von Eucken benutzten Gestalt der Versuchskörper wegen ihrer Geringfügigkeit eine lineare Extrapolation als ausreichend erwies, fiel hier die Korrektion, namentlich bei schlechter leitenden Stoffen, etwas stärker ins Gewicht, so dass zunächst noch einmal die Ab-

---

[1]) Um bei der Eichung störende parasitäre Thermokräfte möglichst auszuschalten, wurden die beiden mit den verschiedenen Mischungen gefüllten Gefässe ineinander gestellt; der Konstantandraht war durch eine mit Pentan gedichtete Capillare direkt von einem Gefäss zum anderen geführt. [2]) Ann. Phys. 34, 185. 1911.

hängigkeit der scheinbaren (unkorrigierten) Leitfähigkeit des Versuchskörpers [$\lambda_{\text{unk.}} = F(\lambda_{\text{Gas}})$] von der Wärmeleitfähigkeit des Füllgases allgemein bestimmt werden, und dementsprechend ein geeignetes Extrapolationsverfahren ermittelt werden musste. Obgleich es selbstverständlich im Prinzip möglich gewesen wäre, den gesuchten Verlauf der Kurve theoretisch zu berechnen, zogen wir es der Einfachheit wegen vor, denselben empirisch festzulegen. Aus verschiedenen Messungsreihen an relativ schlecht leitenden Versuchskörpern bei 0°, bei denen eine grössere Anzahl Gase, und zwar Luft ($\lambda = 0{\cdot}000056$), CO_2 ($\lambda = 0{\cdot}000033$),

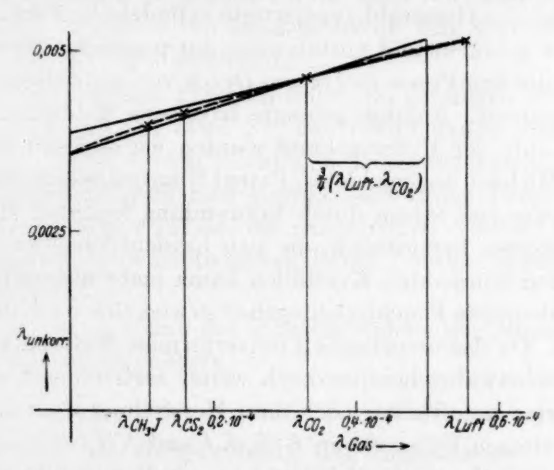


Fig. 2. Schema des benutzten Extrapolationsverfahrens zur Elimination der Wärmeverluste. Die gestrichelte Kurve deutet den Verlauf der Funktion $\lambda_{\text{unk.}} = F(\lambda_{\text{Gas}})$ an, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse den korrigierten Wert des Wärmeleitvermögens ergibt.

$CHCl_3$ ($\lambda = 0{\cdot}00001615$), CH_3J ($\lambda = 0{\cdot}000011$), zur Verwendung gelangten, ging hervor, dass die Kurve $\lambda_{\text{unk.}} = F(\lambda_{\text{Gas}})$, wie es theoretisch von vornherein zu erwarten war, gegen die λ_{Gas}-Achse schwach konvex gekrümmt war, und zwar ergab sich, dass sie die Ordinatenachse bei einem Punkte schnitt, der durchschnittlich befriedigend durch eine lineare Extrapolation erreicht wurde, wenn die Abstände $\lambda_{\text{Gas 1}} - \lambda_{\text{Gas 2}}$ zwischen zwei Messpunkten auf drei Viertel ihres wahren Wertes verkürzt wurden (vgl. Fig. 2). Da die Versuchskörper in den weitaus meisten Fällen ähnliche Dimensionen besassen, konnten wir dieses Verfahren, ohne einen grösseren Fehler befürchten zu müssen, allgemein anwenden.

b) Herstellung der Versuchskörper.

Diejenigen Stoffe, bei denen von vornherein bereits grössere kompakte Stücke, sei es als Krystalle, sei es als krystallinisches Material (Marmor), vorlagen, wurden von der Firma Steeg & Reuter, Homburg v. d. H., oder Voigt & Hochgesang, Göttingen, in zylindrische oder, wenn es zweckmässiger erschien, viereckige Gestalt gebracht und mit Bohrlöchern versehen[1]).

Das für die Presskörper zu verwendende Material wurde in eine starkwandige, aus Gussstahl angefertigte zylindrische Form von 20 mm Durchmesser gebracht und mittels eines gut passenden Stempels unter einer hydraulischen Presse (bei einem Druck von in der Regel 8000 Atm. zusammengepresst. Anfangs gelangte trockenes Material zur Verwendung; im Laufe der Untersuchung wurden wir indessen auf ein von der Firma Michael angemeldetes Patent[2]) aufmerksam, nach dem es bei einer Reihe von Salzen durch Verwendung feuchten Materials gelingt, Presskörper herzustellen, die sich hinsichtlich ihrer Dichte und Festigkeit von kompakten Krystallen kaum mehr unterscheiden. Der noch übrigbleibende Feuchtigkeitsgehalt erwies sich nach der Pressung als minimal. Da das ursprünglich pulverförmige Material während der Pressung höchstwahrscheinlich noch weiter zertrümmert wird, waren die Presskörper unmittelbar nach ihrer Herstellung stets milchig stark getrübt; in einigen Fällen (beim KCl, KJ und NH_4Cl) ging diese Trübung indessen im Laufe der Zeit (etwa innerhalb von 8 Tagen) offenbar infolge einer Rekrystallisation stark zurück, und die Körper wurden nahezu durchscheinend. Doch war die Korngrösse auch dieser rekrystallisierten Körper vermutlich noch recht gering; auf Grund von Röntgenstrahlmessungen betrug der Korndurchmesser (speziell beim KCl) schätzungsweise nur etwa 10^{-4} bis 10^{-5} cm[3]).

Da es sich bei den Presskörpern um relativ weiches Material handelte, konnten wir bei diesen die Bohrlöcher für die Thermoelemente selbst herstellen.

---

[1]) In Spalte 4 der Tabelle 1 ist bei jedem Versuchskörper dessen Querschnitt (q) und Gesamtlänge (l) angegeben. Die viereckigen Versuchskörper sind mit □ bezeichnet. [2]) DRP 412696 (1923, Kl. 12c). [3]) Diese Messungen wurden im Röntgenlaboratorium des Anorgan.-Chem. Instituts der Technischen Hochschule Breslau von Dr. F. Ebert ausgeführt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

3. Messungsergebnisse.

Die Gesamtheit der von uns erhaltenen Messungsergebnisse findet sich in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellt. In den Spalten Korr. (Proz.) ist die prozentuale Grösse der Korrektion angegeben, um die der bei dem schlechtest leitenden Gase beobachtete Messwert durch die oben angegebene Extrapolation noch erniedrigt wurde[1]). Man darf annehmen, dass diese Korrektion als solche mit einer Unsicherheit von etwa 10% behaftet ist, dass also durch sie ein Fehler bedingt wird, der etwa ein Zehntel des in den Spalten Korr. (Proz.) angegebenen Betrages ausmacht.

Zu diesem Fehler kommen auch die zufälligen Fehler der Messungen selbst, die auf etwa 2% zu veranschlagen sind. Schliesslich haftet den Absolutwerten (nicht den Temperaturquotienten) der angegebenen Zahlen noch eine gewisse (auf einige Prozente zu veranschlagende) Unsicherheit an, die daher rührt, dass die Lage der Lötstellen der Thermoelemente innerhalb der Bohrlöcher nicht ganz genau festgelegt ist.

Insgesamt ist somit der mittlere Fehler der Messungsergebnisse auf rund 5% einzuschätzen.

4. Besprechung der Ergebnisse.

a) Korngrösseneffekt.

Wie bereits oben hervorgehoben wurde, gelang es uns nur beim Marmor einen Korngrösseneffekt nachzuweisen, der sich quantitativ verfolgen und rechnerisch im Sinne der rationellen, auf Grund einer einfachen Überlegung zu gewinnenden Formel[2]):

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{nB + 1} \tag{1}$$

[1]) Bei denjenigen Stoffen, die bei der Temperatur der flüssigen Luft ein sehr hohes Wärmeleitvermögen besitzen ($\lambda > 0{\cdot}1$ cal/Grad/sec/cm) machten sich, falls das Füllgas aus Luft bestand, Störungen geltend, die auf die prozentuale Grösse des thermischen Übergangswiderstands an den Stellen K und K' (Fig. 1) zurückzuführen sind (vgl. hierzu A. Eucken, Ann. Phys. **34**, 205. 1911). Wir berücksichtigten daher in derartigen (in der Tabelle mit H gekennzeichneten) Fällen nur die mit der Wasser stoffüllung ausgeführten Messungen. [2]) Vgl. Z. techn. Physik **6**, 691. 1925.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Messungsergebnisse.

Lfde. Nr.	Substanz	Nähere Angaben über den Versuchskörper	Dimension	λ_{273}	Korr. (Proz.)	λ_{83}	Korr. (Proz.)	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
1	Marmor	Carrara, Feinkorn (99·9 % $CaCO_3$)	$q = 2{\cdot}62$ $l = 3{\cdot}12$	0·00836	16·5	0·01010	7·2	1·21
2	Marmor	Carrara, Mittelkorn (99·9 % $CaCO_3$)	$q = 2{\cdot}62$ $l = 3{\cdot}07$	0·00891	13·8	0·01342	5·3	1·508
3	Marmor	Gnadenfrei, Schles., grobkörnig, die einzelnen Krystalle sind stark von Sprüngen durchsetzt	$q = 2{\cdot}62$ $l = 3{\cdot}14$	0·00834	15·1	0·01181	6·2	1·418
4	Kalkspat	Krystall ⊥ zur Achse	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}07$	0·01077	12·1	0·04294 84·2° abs. 0·04071 86·1° abs. [0·04399 83·2° abs.]	1·4 1·5	4·09
5	Kalkspat	Krystall ‖ zur Achse	$q = 2{\cdot}78$ $l = 3{\cdot}05$	0·01287	11·2	0·07014 83·9° abs. 0·0599 86·4° abs. [0·07302 83·2° abs.]	1·1 1·2	5·67
6	Sylvin	Natürl. Krystall. Nach Beendigung der Messung war der Versuchskörper stark von Sprüngen durchsetzt	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}05$	0·01798	10	0·03762	5·8	2·09
7	KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm. 7 Std. erhitzt auf etwa 700° C. Versuchskörper war milchig-trübe, anscheinend von kleinen [illegible]	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}12$	0·02102	6·1	0·07900 82·5° abs. 0·07440 84·4° abs. [0·07731 83·2° abs.]	10.25 10·3 H	3·68
[illegible]	[illegible]	[illegible] siert, durchscheinend [1])	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible] [0·1381 83·2° abs.]	[illegible] H	
9	KCl	Krystalle aus der Schmelze (Pohl)	$q = 1{\cdot}61$ $l = 3{\cdot}04$	0·22077	6	0·09950 82·6° abs. 0·09480 83·9° abs.	10·5 11	4·27

		siert, durchscheinend [1])				[0·1381	83·2° abs.]	H	
9	KCl	Krystalle aus der Schmelze (Pohl)	$q = 1·61$	0·22077	6	0·09950	82·6° abs.	10·5	4·27
			$l = 3·04$			0·09480	83·9° abs.	11	
			□			[0·09733	83·2° abs.]	H	
10	$NaCl$	Krystalle aus der Schmelze (Pohl)	$q = 0·81$	0·02128	12·3	0·08750	82·1° abs.	16·9	3·80
			$l = 2·21$			0·08140	83·1° abs.	17·3	
			□			[0·08089	83·2° abs.]	H	
11	$NaCl$	Krystall aus der Lösung von Goldbach-Zell a. H.	$q = 1·64$	0·02283	9·3	0·08908	84·5° abs.	2·0	3·78
			$l = 3·12$			0·08773	86·0° abs.	2·1	
			□			[0·09025	83·2° abs.]	H	
12	$NaCl$	Krystallbrei, feucht gepresst b. 8000 Atm., zwei Messungen a) chemisch rein	a) $q = 2·72$	0·01869	6	0·0716	82·5° abs.	5·4	3·72
			$l = 3·21$			0·0679	83·8° abs.	5·7	
						[0·06961	83·2° abs.]	H	
		b) mit geringer Verunreinigung ($MgCl_2$)	b) $q = 2·72$	0·01730	6	0·05970	83·8° abs.	6·7	3·46
			$l = 3·05$			0·05910	85° abs.	6·9	
						[0·0600	83·2° abs.]	H	
13	Steinsalz	gepulvert und feucht gepresst bei 8000 Atm. ($MgCl_2$ haltig)	$q = 2·72$	0·01452	13	0·04412	83·1° abs.	4	3·03
			$l = 2·96$			0·04292	84·5° abs.	4·1	
						[0·04403	83·2° abs.]		
14	Sylvin	aufgelöst, zu einem Krystallbrei eingedampft und feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2·72$	0·02051	4	0·08540	82·5° abs.	3·6	3·98
			$l = 2·61$			0·08020	83·5° abs.	4·2	
						[0·08176	83·2° abs.]	H	
15	KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 1250 Atm.	$q = 2·78$	0·01806	8	0·05918	82·8° abs.	2·9	3·24
			$l = 2·98$			0·05686	84° abs.	5·3	
						[0·05841	83·2° abs.]		
16	KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 2500 Atm.	$q = 2·72$	0·02199	7	0·08991	82·9° abs.	4·5	4·06
			$l = 3·03$			0·08730	84° abs.	4·7	
						[0·08920	83·2° abs.]	H	

[1]) Merkwürdigerweise ist es uns beim KCl nur einmal gelungen, einen Preßkörper herzustellen, der im Laufe der Zeit durchscheinend wurde.

Tabelle 1. Zusammenstellung der Messungsergebnisse. (Fortsetzung.)

Lfde. Nr.	Substanz	Nähere Angaben über den Versuchskörper	Dimension	λ_{273}	Korr. (Proz.)	λ_{83}	Korr. (Proz.)	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
17	*KCl*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8900 Atm., nicht rekrystallisiert	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}01$	0·02345	7	0·09858 83·1° abs. 0·09455 84·2° abs. [0·09821 83·2° abs.]	4·2 4·3 *H*	4·12
18	*KBr*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}14$	0·00873	16	0·02267 82·9° abs. 0·02201 85·2° abs. [0·02258 83·2° abs.]	5·2 5·3	2·59
19	*NaBr*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}32$	0·00579	44·2	0·01244	8·3	2·15
20	*KJ*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm., rekrystallisiert, durchscheinend	$q = 2{\cdot}72$ $l = 1{\cdot}92$	0·00731	11·5	0·02970 84·2° abs. 0·02870 86·0° abs. [0·03026 83·2° abs.]	0·5 0·6	4·14
21	*KF*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}62$	0·01693	10	0·05719 83·3° abs. 0·05504 84·7° abs. [0·05734 83·2° abs.]	0·54 0·84	3·38
22	*NaF*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm., zwei Messungen a) mit unreinem und b) mit chemisch reinem Salz	a) $q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}12$	0·02316	5	0·03386 83·4° abs.	1·06	1·46
			b) $q = 3{\cdot}20$ $l = 2{\cdot}51$	0·02520	7	0·1378 82·7° abs. 0·1135 83·6° abs. [0·1243 83·2° abs.]	17·6 20·2 *H*	4·94
23	*RbJ*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 4{\cdot}12$	0·00774	25·5	0·01392 82·7° abs. 0·01386 83·9° abs. [0·01389 83·2° abs.]	7·8 8·0	1·79
24	*RbCl*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}66$	0·00473	18·2	0·00729	10·1	1·54
		bei 8000 Atm.	$l = 3{\cdot}32$					
26	90 Molproz. *KBr* 10 Molproz. *KCl*	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}14$	0·00694	22·5	0·01185	5·9	1·71
27	75 Molproz. *KBr*	Krystallbrei, feucht gepresst	$q = 2{\cdot}72$	0·00467	27	0·00673	[illegible]	[illegible]

24	$RbCl$	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}66$	0·00473	18·2	0·00729	10·1	1·54
		bei 8000 Atm.	$l = 3{\cdot}32$					
26	90 Molproz. KBr 10 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}14$	0·00694	22·5	0·01185	5·9	1·71
27	75 Molproz. KBr 25 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}02$	0·00467	27	0·00673	9·9	1·44
28	50 Molproz. KBr 50 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	a) $q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}04$	0·00566	32·6	0·00606	14·4	1·07
			b) $q = 3{\cdot}20$ $l = 2{\cdot}92$	0·00552	33·4	0·00612	13·7	1·11
29	25 Molproz. KBr 75 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}24$	0·00804	15·7	0·01058	7·4	1·32
30	10 Molproz. KBr 90 Molproz. KCl	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}98$	0·01155	11·9	0·01859	4·5	1·61
31	50 Molproz. KCl 50 Molproz. $NaCl$	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}25$	0·01656	10·6	0·04508 83·7° abs. 0·04460 85·5° abs. [0·04521 83·2° abs.]	1·15 1·21	2·73
32	KNO_3	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	a) $q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}43$	0·00490	54·1	0·00401 84·1° abs.	31	0·819
			b) $q = 3{\cdot}20$ $l = 3{\cdot}10$	0·00507	52·4	0·00419 83·7° abs.	29·8	0·826
33	Sublimat	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}24$	0·00251	55·4	0·00395 83·8° abs.	14·4	1·57
34	$(NH_4)Cl$	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm., rekrystallisiert	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}02$	0·00582	35	0·02629 82·6° abs. 0·02570 83·6° abs. [0·02594 83·2° abs.]	6·7 6·8	4·45
35	NH_4Br	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 3{\cdot}35$	0·00567	41·1	0·01555	6·8	2·74
36	$Ba(NO_3)_2$	Krystallbrei, feucht gepresst bei 8000 Atm.	$q = 2{\cdot}72$ $l = 2{\cdot}51$	0·00340	29·1	0·00811	9·2	2·38

Tabelle 1. **Zusammenstellung der Messungsergebnisse.** (Fortsetzung.)

Lfde. Nr.	Substanz	Nähere Angaben über den Versuchskörper	Dimension	λ_{273}	Korr. (Proz.)	λ_{83}	Korr. (Proz.)	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
37	Kupfersulfat	Krystall aus der Lösung	$q = 1{\cdot}21$ $l = 2{\cdot}62$ □	0·00539	39	0·00661 83·2° abs.	16·9	1·23
38	Bittersalz	Krystall aus der Lösung	$q = 1{\cdot}21$ $l = 2{\cdot}78$ □	0·00576	37·7	0·00631 84·1° abs	18·8	1·097
39	$K_4(FeCN_6)$	Krystall aus der Lösung von Dir. Dr. BUCHNER-SEELZE	$q = 0{\cdot}92$ $l = 2{\cdot}25$ □	0·00423	43·3	0·00435 83·6° abs.	20·6	1·03
40	Chromalaun	Zwei verschiedene Versuchskörper. Krystalle aus der Lösung gezüchtet von GOLDBACH	a) $q = 0{\cdot}66$ $l = 2{\cdot}41$ □	0·00426	60·3	0·00242	50·5	0·568
			b) $q = 1{\cdot}47$ $l = 2{\cdot}81$ □	0·00468	47·9	0·00275	22·6	0·588
41	Kalialaun	Krystall aus der Lösung (GOLDBABH)	$q = 0{\cdot}74$ $l = 2{\cdot}41$ □	0·00474	43·1	0·00296	32·1	0·624
42	Kaliumbichromat	Krystall aus der Lösung ⊥ zur Achse (GOLDBACH)	$q = 1{\cdot}21$ $l = 2{\cdot}86$ □	0·00490	41·2	0·00417	24·2	0·851
43	Kaliumbichromat	Krystall aus der Lösung ‖ zur Achse (GOLDBACH)	$q = 1{\cdot}21$ $l = 2{\cdot}78$ □	0·00428	57·3	0·00395	32·4	0·922
44	Mg-NH_4-Sulfat	Krystall aus der Lösung ⊥ zur Achse (GOLDBABH)	$q = 1{\cdot}32$ $l = 2{\cdot}65$ □	0·00505	45·9	0·00528	18·9	1·043

[1]) Merkwürdigerweise hatte EUCKEN für Chromalaun früher (Ann. Phys. **34**. 206. 1911) einen abnorm niedrigen Wert des Wärmeleitvermögens gefunden (0·001325 bei 0°), der offenbar zutreffend ist, obgleich sich ein Grund hierfür nachträglich nicht

| 46 | Mg-K-Sulfat | Krystall aus der Lösung (Goldbach) | $q = 1{\cdot}08$ $l = 2{\cdot}47$ □ | 0·00483 | 51 | 0·00391 | 31·8 | 0·810 |

			□					
46	*Mg-K*-Sulfat	Krystall aus der Lösung (Goldbach)	$q = 1·08$ $l = 2·47$ □	0·00483	51	0·00391.	31·8	0·810
47	Weinsäure	Krystall aus der Lösung (Goldbach)	$q = 0·97$ $l = 2·76$ □	0·00556	21·2	0·01167 81·5° abs. 0·01048 83·1° abs. [0·01041 83·2° abs.]	6 9·7	1·87
48	Topas	Mineral, Krystall völlig einwandfreier Versuchskörper	$q = 0·96$ $l = 2·25$ □	0·0560	3·8	Messung, wie nachträglich festgestellt, gestört	—	—
49	Zinkblende	Mineral, guter Versuchskörper	$q = 1·00$ $l = 2·68$ □	0·0634	2·9	0·1562 84° abs. 0·1416 86·5° abs. [0.1640 83·2° abs.	6·2 6·4 *H*	2·59
50	Beryll	Mineral, einwandfreier Versuchskörper	$q = 1·29$ $l = 3·04$	0·02002	31·8	0·02122 83·1° abs. 0·02086 84·2° abs.	7·2 7·7	1·06
51	Turmalin	Mineral, einwandfreier Versuchskörper	$q = 1·33$ $l = 3·03$	0·01081	33·3	0·00948	17·7	0·876
52	Kalifeldspat	Mineral, Versuchskörper nicht ganz einwandfrei (vgl. 53)	$q = 1·29$ $l = 3·03$	0·00995	31·8	0·00777 [94·1° abs.]	27·5	0·781
53	Analcim	Mineral, Versuchskörper mit Sprüngen durchsetzt und anscheinend n. ganz homogen	$q = 1·29$ $l = 3·04$	0·00816	35·4	0·00373 [86·2° abs.]	42	0·456
54	Andalusit	Mineral, Versuchskörper einigermaßen einwandfrei	$q = 1·0$ $l = 2·5$ □	0·02624	7·3	0·0476 84·1° abs. 0·0471 84·5° abs. [0·0487 83·2° abs.]	4·25 4·31	1·86
55	Pyrit	Mineral, Versuchskörper einigermaßen einwandfrei	$q = 1·0$ $l = 2·5$ □	0·0906	3·4	0·1302 93·4° abs. 0·1285 95·4° abs. [0·1389 83·2° abs.]	2·4 2·6 *H*	1·53

[1]) Merkwürdigerweise hatte Eucken für Chromalaun früher (Ann. Phys. **34**. 206. 1911) einen abnorm niedrigen Wert des Wärmeleitvermögens gefunden (0·001325 bei 0°), der offenbar zutreffend ist, obgleich sich ein Grund hierfür nachträglich nicht

auswerten liess[1]), wenn λ die Leitfähigkeit des krystallinischen Materials, λ_0 die Leitfähigkeit des kompakten Krystalls, n die Zahl der Krystallite pro 1 cm Länge,

$$\left(B = \frac{\Delta T_s}{\Delta T_0} = \frac{\text{Temperatursprung an der Grenze zweier Krystallite}}{\text{Temperaturabfall auf 1 cm Länge im Krystall}}\right),$$

eine für das Material charakteristische (mit der Temperatur stark veränderliche) Grösse, den Temperatursprungkoeffizienten darstellt.

Um die Zahl der Unterbrechungsstellen bei den Marmorproben zu ermitteln, wurden zunächst Dünnschliffe hergestellt, die mit 47·5-facher Vergrösserung photographiert wurden. Sodann wurde durch einfaches Auszählen an zahlreichen Stellen festgestellt, wieviele Unterbrechungen längs einer Geraden auf 1 cm kamen, und aus den Ergebnissen der Mittelwert gebildet.

Die Auswertungsergebnisse der am Kalkspat und den beiden karrarischen Marmorsorten ausgeführten Messungen im Sinne der Gleichung (1) sind in Tabelle 2 zusammengestellt[2]).

Tabelle 2. Wärmeleitfähigkeit und Temperatursprungkoeffizient (B) des Kalkspats (cal/cm · Grad · sec)[3]).

T °	Material	n	$\lambda_{beob.}$	λ_{mittel} [4])	$B_{(mittel)}$	$\lambda_{ber.}$	$\frac{Bc_r}{\lambda_0}$
273·2	Kalkspat ‖ zur Achse	0	0·01287		0·0027		0·885
	Kalkspat ⊥ zur Achse	0	0·01077	0·01143			
	Marmor, grobkörnig	103	0·00891	—		0·00894	
	Marmor, feinkörnig	138	0·00834	—		0·00833	
83	Kalkspat ‖ zur Achse	0	0·0730	—	0·029		0·892
	Kalkspat ⊥ zur Achse	0	0·0440	0·0521			
	Marmor, grobkörnig	103	0·01342	—		0·01306	
	Marmor, feinkörnig	138	0·0101	—		0·01040	

[1]) Dass die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit des Marmors gegenüber der des Kalkspats durch Verunreinigungen (Gasschichten oder dergleichen) an den zwischenkrystallinischen Grenzschichten zu erklären sei, darf wohl, namentlich im Hinblick auf die grosse Reinheit der benutzten Marmorsorten, als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden. [2]) Der Gnadenfreier Marmor (Messreihe Nr. 3) konnte nicht berücksichtigt werden, da die Photographie des Dünnschliffs zahlreiche Sprünge innerhalb der einzelnen Krystallite erkennen liess. [3]) Die hier angegebenen Zahlen unterscheiden sich ein wenig von denen der Abhandlung in der Z. techn. Physik, da früher nur die einfache (lineare) Wärmeverlustkorrektion benutzt war. [4]) Berechnet nach der Formel:

$$\lambda_{mittel} = \sqrt[3]{\lambda_{\perp}^2 \cdot \lambda_{\parallel}}.$$

Es zeigt sich, dass Gleichung (1) die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Korngrösse bzw. der Zahl der Unterbrechungsstellen in der Tat befriedigend wiedergibt.

Bemerkenswert ist, dass sich der Ausdruck $\frac{Bc_v}{\lambda_0}$ als annähernd temperaturunabhängig erweist, worin man, wie an anderer Stelle[1]) näher dargelegt wurde, offenbar eine gute Bestätigung der DEBYEschen Grundgleichung (4) zu erblicken hat.

Bei den von uns als Krystalle und Presskörper untersuchten regulären Stoffen liegen höchstens Andeutungen für einen Korngrösseneffekt vor[2]). Beispielsweise ist es auffallend, dass bei reinem KCl das Wärmeleitvermögen eines rekrystallisierten Presskörpers (Versuch Nr. 8), namentlich bei flüssiger Lufttemperatur, nicht unerheblich grösser ist, als der eines Krystalls. Freilich handelt es sich in letzterem Falle um einen aus der Schmelze gezogenen Krystall; wie der muschlige Bruch derartiger Krystalle, vor allem ihre optische Inhomogenität beweist, treten hier offenbar recht erhebliche Unregelmässigkeiten des Gitteraufbaues ein, die (im Sinne der DEBYEschen Theorie) zu einer Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit (gegenüber einem vollkommenen Krystall) führen müssen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem natürlichen Sylvinkrystall (Versuch Nr. 6), der gleichfalls nicht unerheblich schlechter leitet, als ein aus dem gleichen (gepulverten) Material hergestellter Presskörper (Versuch Nr. 14); indessen war der Krystall in diesem Falle von kleinen, zum Teil sogar sichtbaren Sprüngen durchsetzt, so dass ein unmittelbarer Vergleich der Ergebnisse offenbar unstatthaft ist. Dass tatsächlich ein aus der Schmelze gezogener Krystall nicht unerheblich schlechter leitet als ein aus der Lösung erhaltener, zeigen die Versuche Nr. 10 und 11.

In diesem Falle (beim $NaCl$) zeigt übrigens der aus chemisch reinem Material hergestellte (nicht rekrystallisierte) Presskörper (Ver-

[1]) Näheres hierüber: Z. techn. Physik, loc. cit., S. 692.

[2]) Vom theoretischen Standpunkt ist das Nichtvorhandensein eines Korngrösseneffekts (übereinstimmend mit den Bemerkungen FEUSSNERS) einleuchtend bei isotropen oder quasiisotropen Körpern, zu denen einige Metalle, z. B. (nach Messungen BRIDGMANS) Wolfram, zu rechnen sind. Indessen sind bei den meisten regulären Krystallen die Schallgeschwindigkeiten richtungsabhängig; grenzen daher zwei verschiedene Metallflächen aneinander, so wäre eine Brechung und daher auch eine teilweise Reflexion einer aus einer bestimmten Richtung kommenden thermisch-elastischen Welle zu erwarten, was sich bei der Messung des Wärmeleitvermögens in dem Auftreten eines Korngrösseneffekts geltend machen sollte.

such Nr. 12a) tatsächlich eine merklich geringere Leitfähigkeit, als der aus der Lösung gezogene (wahrscheinlich wenigstens einigermassen vollkommene) Krystall (Versuch Nr. 11). Indessen ist es auch denkbar, vielleicht sogar wahrscheinlich, dass bei den nichtrekrystallisierten Presskörpern die einzelnen Krystallite relativ stark deformiert sind, dass also bei diesen, ähnlich wie bei den aus der Schmelze gezogenen Krystallen, Gitterdeformationen die eigentliche Ursache der verminderten Wärmeleitfähigkeit sind. In diesem Sinne ist wohl auch der Befund zu deuten, dass ein nichtrekrystallisierter Presskörper (Versuch Nr. 17) namentlich bei —190° ein merklich kleineres Wärmeleitvermögen besitzt als ein rekrystallisierter (Versuch Nr. 8) des gleichen Materials, obgleich sich die Auffassung, dass hier die Andeutung eines Korngrösseneffekts vorläge, zweifellos gleichfalls rechtfertigen liesse.

Wir prüften schliesslich, wie sich ein aus zwei verschiedenen regulär krystallisierenden Komponenten hergestellter Presskörper, die keine Mischkrystalle bilden, verhält. Da die Wärmewellen in einem derartigen Konglomerat an zahlreichen Stellen von einer zu der anderen Krystallart übergehen, also Grenzflächen durchlaufen, an denen sie gebrochen und teilweise reflektiert werden, war hier auch bei regulären Stoffen ein Korngrösseneffekt wahrscheinlich. In der Tat zeigt ein 50%iges Konglomerat von *KCl* und *NaCl* (Versuch Nr. 31) namentlich bei der Temperatur der flüssigen Luft ein erheblich geringeres Wärmeleitvermögen als Presskörper, die unter den gleichen Bedingungen aus den reinen Komponenten hergestellt waren.

b) Wärmeleitfähigkeit und Mischkrystallbildung.

Wie die Versuche Nr. 26 bis 30 zeigen, wird durch eine Mischkrystallbildung, wie sie bei dem System *KCl—KBr* eintritt, eine sehr erhebliche Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit bewirkt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind auf Fig. 3 in der Weise veranschaulicht, dass die prozentualen Abweichungen der tatsächlich beobachteten Wärmeleitfähigkeit von den additiv zu berechnenden Werten $\left(\frac{n_{KCl}\lambda_{KCl} + n_{KBr}\lambda_{KBr}}{n_{KCl} + n_{KBr}}\right)$ in ihrer Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis dargestellt sind. Namentlich bei tiefer Temperatur sind die Unterschiede sehr beträchtlich (der 50%ige Mischkrystall leitet bei —190° etwa 15 mal schlechter, als die einfache Mischungsregel es erwarten lässt), dagegen werden die Unterschiede infolge des praktisch

auf den Wert Null herabskinenden Temperaturkoeffizienten bei hoher Temperatur immer geringer; beispielsweise würde man durch eine Extrapolation auf 750° C (Nähe des Schmelzpunktes) nur noch zu einer Verminderung des Wärmeleitvermögens des Mischkrystalls um etwa 40% gelangen.

Das an dem System *KCl—KBr* erhaltene Ergebnis, namentlich der relativ rasche Abfall der Wärmeleitfähigkeit bei kleinen Zusätzen zu beiden reinen Komponenten lehrt, dass unter Umständen relativ geringfügige chemische Verunreinigungen die Wärmeleitfähigkeit an sich gutleitender Krystalle recht merklich zu beeinträchtigen vermögen. Auf diese Weise erklärt es sich, dass das Material des natür-

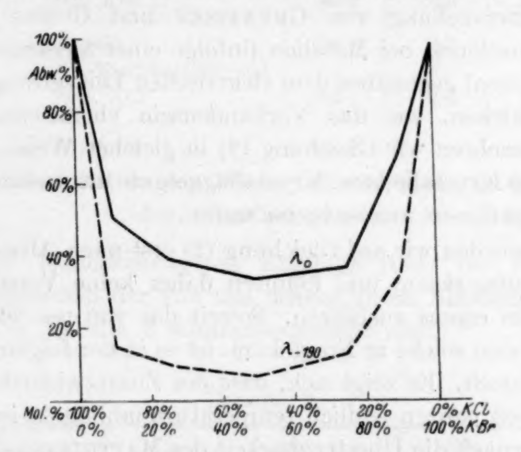


Fig. 3. Abweichungen des Wärmeleitvermögens verschiedener *KCl—KBr*-Mischkristalle von den additiv zu berechnenden Werten.

lichen Sylvins (98·5% KCl + etwa 1·5% $MgCl_2$) bereits bei 0° erheblich schlechter leitet als reines KCl (vgl. die Versuche Nr. 6 und 9)[1].

Die weitgehende Analogie zwischen thermischer Leitfähigkeit der Krystalle und elektrischer Leitfähigkeit, die sich empirisch in der Art der Temperaturabhängigkeit äussert und thermisch darauf beruht, dass beide Erscheinungen als Phänomen der „freien Weglänge" anzu-

[1]) Das von uns beobachtete verhältnismässig schlechte Wärmeleitvermögen des Sylvins bei — 190° dürfte in erster Linie durch das Auftreten von Sprüngen bei der Abkühlung zu erklären sein (vgl. weiter unten). Eucken (Ann. Phys. 34, 199. 1911), dessen Versuchsmaterial in dieser Hinsicht besser war, hatte für Sylvin bei — 190° einen merklich höheren Wert (0·0502) gefunden, der aber immer noch erheblich unter dem für reines KCl gefundenen liegt.

sprechen sind (vgl. Abschnitt e), legte den Versuch nahe, die MATTHIESSENsche Regel auf die thermische Leitfähigkeit der Krystalle anzuwenden. Zu diesem Zweck führt man zweckmässig an Stelle des Wärmeleitvermögens den thermischen Widerstand $w \equiv \frac{1}{\lambda}$ ein; es müsste dann gelten:

$$w_u = w_r + \Delta\,, \tag{2}$$

wobei sich der Index r auf einen chemisch reinen Krystall, der Index u auf einen durch einen Zusatz unter Mischkrystallbildung verunreinigten Krystall bezieht. Der Zusatzwiderstand Δ sollte von der Temperatur annähernd unabhängig sein. Da sich, wie insbesondere aus einer neueren Untersuchung von GRÜNEISEN und GOENS[1]) hervorgeht, Gitterdeformationen bei Metallen (infolge einer äusseren Bearbeitung oder dergleichen) gegenüber dem elektrischen Leitvermögen prinzipiell ebenso auswirken, wie das Vorhandensein chemischer Verunreinigungen, versuchten wir Gleichung (2) in gleicher Weise auf chemisch verunreinigte Krystalle bzw. Krystallaggregate anzuwenden, bei denen Gitterdeformationen anzunehmen waren.

Leider wurden wir auf Gleichung (2) erst nach Abschluss der Experimente aufmerksam und konnten daher keine Versuche zu ihrer Prüfung mehr eigens ausführen. Soweit das von uns sonst erhaltene Material für eine solche in Frage kam, ist es in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass der Zusatzwiderstand Δ in der Tat im grossen ganzen leidlich temperaturunabhängig ist. Insgesamt darf man hiernach die Übertragbarkeit des MATTHIESENschen Gesetzes auf die thermische Leitfähigkeit der Krystalle wohl als einigermassen gesichert, zum mindesten als recht wahrscheinlich bezeichnen[2]).

---

[1]) GRÜNEISEN und GOENS, Z. Physik 44, 615. 1927. [2]) Es ist wahrscheinlich, dass zum mindesten ein Teil der tatsächlich vorhandenen Abweichungen durch Unvollkommenheiten des Materials zu erklären ist.

In erster Linie kann es sich hierbei um Sprünge handeln, die senkrecht zur Wärmeströmung verlaufen. Wäre die Wärmeleitfähigkeit des in dem Sprunge befindlichen Gases von der Temperatur unabhängig, so würde Gleichung (2) bestehen bleiben; in Wirklichkeit nimmt indessen die Wärmeleitfähigkeit der Gase mit sinkender Temperatur stark ab, der Zusatzwiderstand Δ muss daher anwachsen. Ein Beispiel für einen derartigen Fall bietet der Versuch Nr. 6, bei dem an dem Probekörper deutliche Sprünge erkennbar werden.

Weiterhin kann die Gültigkeit der Gleichung (2) (mit konstantem Δ) durch Inhomogenitäten beeinträchtigt werden. Nimmt man beispielsweise an, ein Versuchskörper sei aus zwei Materialstreifen (parallel zum Wärmestrom) zusammen-

Tabelle 2. **Thermischer Widerstand bei Mischkrystallbildung (bzw. Vorhandensein von Verunreinigungen oder Gitterdeformationen).**

Substanz	Nr. der Tabelle	Kennzeichnung	W_{273}	W_{83}	Δ_{273}	Δ_{83}
KCl	8	P. K.[1] rein, rekrystallisiert	40·8	7·31	—	—
	9	Krystall aus der Schmelze	44·0	10·3	3·2	3·0
	6	Sylvin, natürl. Krystall	55·6	26·6	14·8	19·3
	16	Sylvin, P. K.	47·8	12·3	7·0	5·0
		P. K. nichtrekrystallisiert	42·8	10·1	2·0	2·7
		P. K. erwärmt	47·6	12·9	6·8	5·6
		P. K. Mischkrystall mit 10% *KBr*	86·6	53·9	45·8	46·6
KBr		P. K. rein	114	44·3	—	—
		P. K. Mischkrystall mit 10% *KCl*	144	84·4	30·0	40·0

c) Regelmässigkeiten des Wärmeleitvermögens in der Reihe der Alkalihalogenide.

Zu einem bemerkenswerten Ergebnis führt ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der von uns untersuchten Alkalihalogenide, die noch einmal in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3.

Substanz	λ_{273}	λ_{83}	$\frac{\lambda_{83}}{\lambda_{273}}$
NaF	0·0252	0·1243	4·94
NaCl	0·0238	0·0902	3·78
NaBr	0·0058	0·0124	2·15
KF	0·0169	0·05734	3·38
KCl	0·0245	0·1381	5·71
KBr	0·0087	0·02258	2·59
KJ	0·0073	0·03026	4·14
RbCl	0·00473	0·00729	1·54
RbBr	0·00907	0·01561	1·72
RbJ	0·00774	0·01389	1·79

gesetzt, von denen der eine einen höheren Reinheitsgrad besitzt, wie der andere, so resultieren, wie eine leichte Rechnung lehrt, mittlere Δ-Werte, die mit der Temperatur **abnehmen**, auch wenn man für die beiden einzelnen Streifen je einen temperaturunabhängigen Δ-Wert verwendet. [1]) Presskörper.

14*

Es ergibt sich, dass im allgemeinen sowohl der Absolutwert der Wärmeleitfähigkeit, als auch der Temperaturkoeffizient zwischen 0° und —190° ein Maximum erreicht, wenn die beiden Atome nahezu gleich schwer sind. Nur der bei —190° für *KJ* gefundene Wert fällt heraus, indem er sich als zu hoch erweist, was daher rühren kann, dass beim *KJ* im Gegensatz zu den in der Nachbarschaft stehenden Stoffen eine Rekrystallisation eintrat; ferner ist anzunehmen, dass die benutzten Probekörper beim *KBr* und sämtlichen *Rb*-Salzen trotz sorgfältiger Reinigung noch kleine Mengen von Beimengungen enthielten, so dass hier die namentlich für die tiefe Temperatur erhaltenen Zahlen wahrscheinlich durch Mischkrystallbildung herabgesetzt sind. Am stärksten dürften die für *RbBr* erhaltenen Werte hierdurch beeinträchtigt sein. Bemerkenswert ist, dass der Wärmewiderstand einiger Salze (namentlich *NaF* und *KCl*) im chemisch reinen Zustand erheblich stärker als proportional *T* zunimmt, wie man es nach den von A. Eucken[1]) an natürlichen Krystallen ausgeführten Messungen zunächst annehmen musste. Freilich hatte bereits Eucken[2]) darauf hinweisen können, dass bei noch tieferer Temperatur (zwischen flüssiger Luft und flüssigem Wasserstoff) in einigen Fällen, z. B. beim Quarz, der Wärmewiderstand stärker als proportional *T* ansteigt.

d) Wärmeleitfähigkeit und Härte.

Fasst man Substanzen, die etwa die gleiche Anzahl Gitterbestandteile enthalten, zu einigen grossen Gruppen zusammen[3]), so zeigt sich, wie nachfolgende Tabelle 4 lehrt, innerhalb dieser Gruppe ein deutlicher Parallelismus zwischen Härte und Wärmeleitfähigkeit.

Tabelle 4. Wärmeleitfähigkeit und Härte.

Kennzeichnung der Gruppe	Substanz	Härte (Mohrsche Skala)[4])	λ (bei $T = 273°$)
Einatomig (bzw. quasi einatomig), regulär	Diamant	10	0·41
	NaF	3·2	0·025
	KCl	2·3	0·024
	RbBr	etwa 2·2	0·0091

[1]) A. Eucken, Ann. Phys., loc. cit. [2]) A. Eucken, Vrhdlg. Physikal. Ges., loc. cit. [3]) Betreffs der Gründe, die diese Einteilung als berechtigt hinstellen, vgl. den nachfolgenden Abschnitt. [4]) Angaben grossenteils nach Landolt-Börnsteins Tabellen und nach Friederich, Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie 18, 730. 1926, bei den Alkalihalogeniden nach V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze VIII, S. 105 ff. 1927.

Tabelle 4. **Wärmeleitfähigkeit und Härte** (Fortsetzung).

Kennzeichnung der Gruppe	Substanz	Härte (MOHRsche Skala	λ (bei $T = 273^{\circ}$)
Mehratomig, regulär	Pyrit	6 bis 6·5	0·091
	Zinkblende	4	0·063
	Flusspat	4	0·025
	$NaBr$	2·4	0·0058
	$AgCl$	1·3 (?)	0·0026
Drei bis sieben Gitterbestandteile, nicht regulär	Topas	8	0·056
	Andalusit	7 bis 7·5	0·026
	Quarz	7	0·0213 (Mittelw.)
	Kalkspat	3	0·01143 (Mittelw.)
	KNO_3	2	0·0050
Mehr als sieben Gitterbestandteile, sowie Mischkrystalle	Beryll	8	0·020
	Turmalin	7·3	0·011
	Kalifeldspat	6·0	0·0099
	Analcim	5·5	0·0082
	Bittersalz	2·3	0·0058
	$KCl-KBr$	2·3	0·0055
	Kalialaun	2 bis 2·5	0·0047

e) Allgemeine Ergebnisse im Zusammenhang mit der Theorie Debyes.

Die DEBYEsche Theorie der Wärmeleitfähigkeit fester Körper beruht auf der Grundannahme, dass der Wärmetransport in erster Linie durch relativ lange thermisch-elastische Wellen besorgt wird. Ein ausserordentlich hoher Wert der Wärmeleitfähigkeit würde erreicht werden, wenn diese Wärmewellen imstande wären, den Weg durch den festen Krystall ohne jede Störung zurückzulegen; in Wirklichkeit lassen sich indessen in der Regel derartige „Störungen" nicht vermeiden; dieselben haben zur Folge, dass die Wärmewellen im Laufe ihrer Fortpflanzung zerstreut werden, dass also ihre (im Falle der Abwesenheit von Störungen theoretisch unendlich grosse) Reichweite auf einen endlichen Betrag herabgesetzt wird. Wie DEBYE zeigte, besteht von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet eine w e i t g e h e n d e A n a l o g i e z w i s c h e n d e r W ä r m e l e i t f ä h i g k e i t e i n e s G a s e s u n d d e r e i n e s f e s t e n K ö r p e r s; im ersteren Falle gilt bekanntlich (bei elementarer Durchführung der Berechnung):

$$\lambda = \frac{1}{3}\, \bar{\mathfrak{w}}_m\, \varrho\, \bar{l}\, c_v, \tag{3}$$

wenn $\bar{\mathfrak{w}}_m$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit, $\bar{l}$ die sogenannte mitt-

lere freie Weglänge der Molekeln, ϱ die Dichte, c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeuten.

Bei den festen Körpern tritt nun an Stelle von $\overline{\mathfrak{w}}_m$ einfach die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der thermisch-elastischen Wellen (die mittlere Schallgeschwindigkeit) $\overline{\mathfrak{w}}_s$, an Stelle der mittleren freien Weglänge die oben erwähnte Reichweite, oder exakter formuliert, die Strecke, auf der die Intensität einer Welle infolge Zerstreuung usw. auf den e-ten Teil herabgesetzt wird. Bezeichnet man letztere gleichfalls mit $\overline{\mathfrak{l}}$, so gilt nach Debye für den festen Körper:

$$\lambda = \frac{1}{4}\,\varrho\,\overline{\mathfrak{w}}_s\,\overline{\mathfrak{l}}\,c_v\,, \tag{4}$$

wobei auf die Änderung des Zahlenfaktors $\frac{1}{3}$ in $\frac{1}{4}$ keinerlei Wert gelegt zu werden braucht, da dieselbe eventuell in die Definition von $\overline{\mathfrak{l}}$ mit einbegriffen werden kann.

Gleichung (4) lehrt, dass die Wärmeleitfähigkeit eines festen Körpers (abgesehen von ϱ und c_v) von zwei Faktoren: $\overline{\mathfrak{l}}$ und $\overline{\mathfrak{w}}_s$ abhängt.

Sieht man $\overline{\mathfrak{w}}_s$ als gegeben an, so werden Änderungen der Wärmeleitfähigkeit nur durch Änderungen von $\overline{\mathfrak{l}}$ bedingt. Allgemein wird sich aussagen lassen, dass $\overline{\mathfrak{l}}$ (und daher λ) um so kleiner ist, je mehr die ideale Regelmässigkeit des Raumgitters eines Krystalls herabgesetzt ist. Eine derartige Störung des Raumgitters ist auf verschiedenerlei Weise möglich:

1. Durch die Wärmebewegung der Raumgitterpunkte, ein Fall, der bereits von Debye selbst näher verfolgt wurde; man gelangt hierdurch ohne weiteres zu der starken Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur.

2. Durch Einsprengung fremder Gitterbestandteile in das Raumgitter bei der Mischkrystallbildung. Die Reichweite $\overline{\mathfrak{l}}$ ist hierdurch von vornherein auf einen gewissen Maximalwert festgelegt, den sie nicht zu überschreiten vermag. Sind daher die Störungen durch die Wärmebewegung relativ klein (tiefe Temperaturen), so fallen letztere gegenüber den Gitterstörungen durch fremde Bestandteile nicht merklich ins Gewicht, d. h. $\overline{\mathfrak{l}}$ ändert sich nicht oder nur wenig mit steigender Temperatur; für λ resultiert daher ein relativ kleiner Absolutwert, der in vielen Fällen (soweit die geringfügige Temperaturzunahme von $\overline{\mathfrak{l}}$ durch die Abnahme von c_v einigermassen kompensiert wird) von der Temperatur nahezu unabhängig ist (Beispiel Versuch Nr. 28). Je

höher die Temperatur gemacht wird, um so grösser werden die Störungen durch die Wärmebewegung im Vergleich zu denen durch die fremden Atome im Gitter, um so mehr muss sich daher das Wärmeleitvermögen des Mischkrystalls (sowohl hinsichtlich der Absolutwerte wie hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit) dem eines reinen Krystalls angleichen. Ein noch extremerer Grenzfall liegt bei den Gläsern (amorphen Körpern) vor, bei denen die Störungen infolge des Fehlens einer Gitteranordnung auch bei hohen Temperaturen als gross gegenüber den Störungen durch die Wärmebewegung anzusehen sind. Hier bleibt daher $\bar{l}$ vollkommen konstant, λ verläuft daher, wenigstens innerhalb eines relativ grossen Temperaturbereichs proportional c_v [1]). Es ergibt sich somit, dass Mischkrystalle hinsichtlich der Wärmeleitung zwischen dem ideal krystallisierenden und dem amorphen Zustande, und zwar bemerkenswerterweise in vielen Fällen dem amorphen Zustand erheblich näher stehen [2]).

Indessen geht aus den von uns namentlich an der Reihe der Alkalimetalle erhaltenen Ergebnissen hervor, dass eine gewisse „Störung", d. h. eine Herabsetzung des Wärmeleitvermögens (offenbar auf Grund einer Verkleinerung von $\bar{l}$) bereits bei reinen Stoffen eintritt, sobald die Atommassen der beiden Elemente des Salzes verschieden gross sind. Auf Grund der Bornschen Theorie des festen Aggregatzustands [3]) ergibt sich nämlich, dass bei einer Verschiedenheit der Massen der Gitterbestandteile zwei Wellenzüge auftreten (ein sogenannter akustischer und ein optischer Zweig des thermisch-elastischen Spektrums). Besässen die Schwingungen völlig harmonischen Charakter, so würde allerdings das gleichzeitige Vorhandensein zweier Wellenzüge zu keiner Störung Anlass geben, doch bedarf es bekanntlich, um die thermischen Eigenschaften der festen Körper (z. B. ihre Ausdehnung) überhaupt deuten zu können, nach Debye unbedingt der Annahme, dass die Schwingungen tatsächlich nicht streng harmonisch sind; in diesem Falle ist aber eine gegenseitige „Störung" der beiden durch die Verschiedenheit der Atommassen bedingten Wellenzüge ohne weiteres verständlich.

---

[1]) Vgl. hierzu A. Eucken, Ann. Phys. 34, 220. 1911. [2]) Offenbar handelt es sich hierbei um Mischkrystalle, deren Bestandteile unregelmässig verteilt sind. Mischkrystalle, wie sie insbesondere Johannson und Linde (Ann. Phys. 78, 439. 1925. 82, 449. 1927) untersuchten, und bei denen eine regelmässige Anordnung der Atome anzunehmen ist, dürften die Verhältnisse etwas anders liegen. [3]) Vgl. etwa M. Born, Atomtheorie des festen Zustands. Leipzig-Berlin 1923.

Die hinsichtlich des Wärmeleitvermögens komplizierter aufgebauter Krystalle zu ziehenden Schlussfolgerungen ergeben sich nunmehr von selbst. Je grösser die Mannigfaltigkeit der Gitterbestandteile und je komplizierter ihre Anordnung ist, um so stärker ist auch das thermisch-elastische Spektrum verzweigt, desto grösser ist daher von vornherein die Möglichkeit von Störungen, desto kleiner ist die mittlere Reichweite, desto kleiner der Absolutwert des Wärmeleitvermögens, während sein Temperaturkoeffizient sich immer mehr dem der spezifischen Wärme c_v nähert. Es besteht daher offenbar ein nahezu kontinuierlicher Übergang von dem reinen idealen, streng einatomigen Krystall (ohne Gruppenbildung) zu einem gleichartigen aus Atomen verschiedener Masse aufgebauten Krystall, von hier gelangt man zu komplizierter aufgebauten, eventuell mehratomigen Krystallen, weiterhin zu den Mischkrystallen und schliesslich zu den Gläsern. Bei Beginn der Reihe ist sowohl der Absolutwert des Wärmeleitvermögens und ihr negativer Temperaturkoeffizient extrem hoch; am Ende ist der Absolutwert relativ klein; der Temperaturkoeffizient hat einen positiven Wert angenommen.

Nach dem Vorstehenden erscheint es berechtigt, wie es bereits in der Tabelle 4, S. 212/213 geschah, eine Anzahl Stoffe zu Gruppen zusammenzufassen, denen man grössenordnungsmässig etwa den gleichen Wert für die Reichweite $\bar{l}$ wird zuschreiben dürfen.

Die noch übrigbleibende Veränderlichkeit des Wärmeleitvermögens kann daher nur von dem Faktor $\mathfrak{w}_s$ der Gleichung (4) herrühren. Da die Grösse des letzteren in zahlreichen Fällen nicht angebbar ist, versuchten wir, ihn durch eine andere physikalische Konstante zu ersetzen, für die genügend Daten vorliegen. Bekanntlich ist $\mathfrak{w}_s$ im einfachsten Falle (bei isotropen Körpern) zufolge der Formel:

$$\mathfrak{w}_s = \chi^{-\frac{1}{2}} \varrho^{-\frac{1}{2}} \tag{5}$$

durch die Kompressibilität und die Dichte gegeben. Sieht man von letzterem Faktor ab, der sich bei den von uns untersuchten Stoffen von Fall zu Fall nicht allzu sehr ändert, so kommt es in erster Linie auf die Kompressibilität an, die ihrerseits wieder als ein Mass für die Koppelung der Atome, d. h. für die Festigkeit ihrer Bindung angesehen werden kann. Man gelangt auf diese Weise schliesslich zu einem Parallelismus zwischen Härte und Schallgeschwindigkeit, und daher auch zwischen Härte und Wärmeleitfähigkeit, wenn man, wie es durch die Zusammenfassung der verschiedenen Krystallarten

zu verwandten Gruppen versucht wurde, den Einfluss der mittleren Reichweite $\bar{l}$ nach Möglichkeit ausschaltet. Wie die Tabelle 4, S. 212/213 lehrt, lässt sich das Vorhandensein eines derartigen Parallelismus wohl schwerlich bestreiten; auf der anderen Seite muss betont werden, dass es sich hier selbstverständlich nur um eine Regel handelt, die allein schon deshalb nur roh erfüllt sein kann, weil nicht allein die Messung, sondern sogar die exakte Definition des Begriffs Härte auf grosse Schwierigkeiten stösst.

Insgesamt lassen sich somit die von uns erzielten Ergebnisse zweifellos als eine Bestätigung der Debyeschen Grundgleichung (4) deuten.

Debye geht nun noch einen Schritt weiter, indem er — wie er selbst hervorhebt — in durchaus provisorischer Weise eine Formel für die mittlere Reichweite abzuleiten versucht:

$$\bar{l} = \frac{3\,\mathfrak{w}_s^4}{4\,\pi^3\,(3\,\beta^2 + 1)\,\chi\,\nu_D^4\,k\,T} = \frac{3\,[\lambda_D]^4}{4\,\pi^3\,(3\,\beta^2 + 1)\,\chi\,k\,T}. \tag{6}$$

In derselben bedeuten (ausser den bereits eingeführten Grössen) ν_D die Frequenz der kürzesten Welle (die auch in der Theorie der spezifischen Wärme austretende Debyesche Grenzfrequenz), $[\lambda_D]$ die entsprechende Wellenlänge, β eine für die Abweichungen vom Hookeschen Gesetz charakteristische Konstante, die, wie Debye zeigt, in engem Zusammenhang mit der Grüneisenschen Konstante:

$$\gamma\left(= \frac{v\,\alpha}{\chi\,c_v}\right) = -\,\frac{3\,\beta + 1}{6}$$

steht. Unter Verwendung von Gleichung (4) und (5) erhält man schliesslich für das Wärmeleitvermögen bei $T = 273°$:

$$\lambda = \frac{1{\cdot}66 \cdot 10^{11}\,\varrho^{1/2}\,[\lambda_D]^4\,c_v}{(3\,\beta^2 + 1)\,\chi^{3/2}}. \tag{7}$$

Wir versuchten nun, diese Gleichung für eine Anzahl regulärer Stoffe auszuwerten, die mit Ausnahme des CaF_2 sämtlich dem Steinsalztyp angehören, indem wir für $[\lambda_D]$ einfach die sogenannte Gitterkonstante einsetzten.

Wenn wir indessen für den Ausdruck $3\,\beta^2 + 1$ diejenigen Werte benutzten, die sich aus dem Durchschnittswert $\gamma = 1{\cdot}6$ für die Mehrzahl der Stoffe und $\gamma = 2{\cdot}2$ für $AgCl$ und $AgBr$ ergaben[1]), so gelangten wir im Durchschnitt zu etwa zehnmal zu kleinen Werten

[1]) Vgl. Grüneisen, Geiger-Scheels Handbuch der Physik. Bd. 10, S. 31.

für die Wärmeleitfähigkeit. Um festzustellen, ob Gleichung (7) wenigstens zutreffende Relativwerte liefert, benutzten wir an Stelle der experimentellen zwölfmal kleinere Werte für $3\beta^2 + 1$. Wie indessen nachfolgende Zusammenstellung lehrt, gelangt man trotzdem nur zu einer recht mangelhaften Wiedergabe der tatsächlich beobachteten Wärmeleitfähigkeiten. Insbesondere treten keine Maxima der Wärmeleitfähigkeit bei den Salzen mit etwa gleich schweren Atomen auf; für Flussspat und die Silberhalogenide ergaben sich erheblich zu grosse Werte. Offenbar beruht dieser Mangel darauf, dass in der Theorie Debyes bisher nicht das gleichzeitige Vorhandensein zweier Wellenzüge berücksichtigt wurde, die sich im grossen ganzen anscheinend gegenseitig um so stärker stören, je verschiedener ihre Frequenz, bzw. je grösser der Unterschied der Atommassen ist.

Wir glauben daher schliessen zu müssen, dass die detaillierten Gleichungen (6) und (7) der Debyeschen Theorie im Gegensatz zu der Grundgleichung (4) sogar in den einfachsten Fällen den Tatsachen nicht ausreichend gerecht werden, und durch andere zu ersetzen sind.

Tabelle 5. Vergleich einiger beobachteter und nach der Debyeschen Theorie berechneter Wärmeleitfähigkeiten.

	$3\beta^2 + 1$	$\varrho^{1/2}$	$\chi^{3/2} \cdot 10^{18}$	$[\lambda] \cdot 10^8$ Gitter	c_v	λ_{273} ber.	λ_{273} beob.
NaF	2 (empirisch) anstatt 24	1·67	etwa 3·7	4·6	0·26	etwa 0·0430	0·025
NaCl		1·47	8·6	5·6	0·20	0·0280	0·024
NaBr		1·80	11·5	6·0	0·117	0·0196	0·006
KF		1·58	etwa 7·2	5·3	0·19	etwa 0·0275	0·017
KCl		1·41	13·2	6·3	0·16	0·0225	0·0245
KBr		1·66	17·3	6·6	0·1	0·0129	0·0087
KJ		1·76	25·1	7·05	0·072	0·0102	0·0073
RbCl		1·66	etwa 18·5	6·6	0·097	etwa 0·0138	0·0047
RbBr		1·83	22·0	6·93	0·072	0·0114	0·0091
RbJ		1·88	29·7	7·32	0·057	0·0087	0·0077
CaF_2		1·77	1·37	5·46	0·23	0·19	0·0246
AgCl	4 (relativ) anstatt 48	2·35	3·7	5·56	0·084	0·021	0·0026
AgBr		2·50	4·4	5·80	0·064	0·016	0·0025

Zusammenfassung.

1. Bei den Temperaturen 0° und —190° wird die Wärmeleitfähigkeit einer Anzahl von Krystallen und von krystallinischen Aggregaten (grossenteils in Gestalt von Presskörpern) gemessen.

2. Der von EUCKEN und NEUMANN gefundene „Korngrössen-effekt“ des Wärmeleitvermögens wird auch beim Kalkspat festgestellt, nicht aber bei krystallinischen Aggregaten regulär krystallisierender Körper, soweit dieselben aus einer einzigen Komponente hergestellt sind.

3. Mischkrystallbildung bedingt eine sehr erhebliche Herabsetzung des Absolutwertes des Wärmeleitvermögens und seines (negativen) Temperaturkoeffizienten. Der Einfluss einer Verunreinigung auf das Wärmeleitvermögen eines Krystalls lässt sich durch das für die elektrische Leitfähigkeit verunreinigter Metalle gültige MATTHIESSENsche Gesetz ausdrücken.

4. Das Wärmeleitvermögen zeigt in der Reihe der Alkalihalogenide an denjenigen Stellen Maxima, wo die Massen der beiden Atome etwa gleich gross sind.

5. Zwischen Wärmeleitvermögen und Härte besteht ein deutlicher Parallelismus, falls man die Krystalle ihrer Konstitution nach in eine beschränkte Anzahl von Gruppen einteilt.

6. Die erhaltenen Ergebnisse werden vom Standpunkte der DEBYEschen Theorie der Wärmeleitfähigkeit fester Körper diskutiert; dieselben sprechen durchaus für die Richtigkeit ihrer allgemeinen Grundlagen, lassen sich aber nicht ohne weiteres mit den speziellen von DEBYE abgeleiteten Formeln in Einklang bringen.

Dem Institut für theoretische Physik der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, durch welches die Ausführung der vorliegenden Untersuchung ermöglicht wurde.

Breslau, Physikal.-Chem. Institut der Technischen Hochschule.
März 1928.

Zur Kenntnis des Wiedemann-Franzschen Gesetzes III.[1]

Von

A. Eucken.

(Eingegangen am 24. 3. 28.)

1. Von E. Grüneisen und E. Goens wurde kürzlich eine Abhandlung[2]) veröffentlicht, in der zahlreiche sorgfältige Messungen des elektrischen und thermischen Leitvermögens von Metallen bei tiefen Temperaturen mitgeteilt werden, und die daher eine überaus wertvolle Vermehrung unserer Kenntnisse über das Wiedemann-Franzsche Gesetz bei tiefen Temperaturen darstellt. Indessen stehen die von den genannten Autoren gezogenen Schlussfolgerungen, deren wichtigste in der Behauptung besteht, dass das Wiedemann-Franzsche Gesetz im gesamten Temperaturgebiet exakt gültig sei, wenn man nur den metallischen Anteil des thermischen Widerstands berücksichtigt, nicht mit den von uns in einigen vorangehenden Abhandlungen erhaltenen Ergebnissen im Einklang. Im folgenden soll nun (unter Verwendung eines allgemeineren in der vorangehenden Arbeit erhaltenen Resultats) der Versuch gemacht werden zu zeigen, dass die Grüneisen und Goensschen Messungen durch eine andere Art der Auswertung, als sie von den Autoren selbst vorgenommen wurde, im grossen Ganzen nicht nur nicht zu unseren bisherigen Ergebnissen im Widerspruch stehen, sondern zwanglos durchaus in ihrem Sinne gedeutet werden können.

2. Entgegen dem von Eucken und Neumann[3]) erhaltenen Befund, nach dem bei dem rhomboedrisch krystallisierenden Wismut und Antimon ein deutlicher Einfluss der Korngrösse des Materials auf das thermische Leitvermögen vorhanden ist, fanden Grüneisen und Goens bei den von ihnen untersuchten durchweg regulär krystallisierenden Metallen, selbst bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, keinen derartigen Effekt. Die gleiche Feststellung war bereits von Eucken

---

[1]) Vorangehende Abhandlungen: Z. physikal. Chem. **111**, 431. 1924 (I). **125**, 211. 1927 (II). [2]) Z. Physik **44**, 615. 1927. Vgl. auch Z. Physik **46**, 151. 1927. [3]) Abhandlung I.

und DITTRICH[1]) an einigen regulär krystallisierenden Legierungen, neuerdings von EUCKEN und KUHN (vgl. die vorangehende Abhandlung) in einigen regulären Salzen gemacht worden. Es darf daher als sichergestellt gelten, dass bei regulären Stoffen der nichtmetallische Wärmetransport durch elastisch-thermische Wellen bei der Durchquerung von Berührungsflächen verschiedener Krystallindividuen keine, oder wenigstens nur eine (im Vergleich zu nichtregulären Stoffen) sehr geringfügige Hemmung erfährt. Indessen wird das Vorhandensein eines Korngrösseneffekts bei nichtregulären Stoffen und die hieraus gezogenen Schlüsse durch die Messungen GRÜNEISENS und GOENS' vorläufig nicht widerlegt[2]).

3. Wie GRÜNEISEN und GOENS zeigten, lässt sich der gesamte spezifische thermische Widerstand w (d. h. das Reziproke der thermischen Leitfähigkeit) eines Metalls, ohne Rücksicht auf das Vorhandensein geringfügiger Verunreinigungen für eine bestimmte Temperatur durch die empirische Formel:

$$w = A' + \frac{[\varrho]}{TZ} \tag{1}$$

wiedergegeben, in der $[\varrho]$ den spezifischen elektrischen Widerstand, T die absolute Temperatur und Z die WIEDEMANN-FRANZsche Konstante ($2{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$ in [Ohm · Watt · Grad^{-2}]) darstellt (sogenanntes Gesetz der isothermen Geraden). Immerhin möge bereits hier darauf hingewiesen werden, dass die Genauigkeit, mit der Gleichung (1) die Beobachtungen wiedergibt, relativ bescheiden ist (näheres vgl. weiter unten). Offenbar stellt nun sowohl die Grösse A' wie $\frac{[\varrho]}{TZ}$ ihrer Dimension nach einen thermischen Widerstand dar. Es liegt bei diesem Sachverhalt in der Tat nahe, zunächst den Ausdruck $\frac{[\varrho]}{TZ}$ einem metallischen Anteil $[w_m]_G$ des thermischen Widerstands gleichzusetzen (für letzteren resultiert dann natürlich unmittelbar die Gültigkeit des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes bei sämtlichen Temperaturen und für sämtliche Metalle), während der Grösse A' die Bedeutung eines

---

[1]) Abhandlung II. [2]) Freilich ergaben Messungen an Cadmium (hexagonal), die einmal an polykrystallinem, das andere Mal an einem Einkrystall ausgeführt wurden, gleichfalls keinen merklichen Unterschied der Wärmeleitfähigkeit (vgl. Z. Instrumentenkunde **46**, 104. 1926), doch ist dieses Ergebnis noch nicht zu weiteren Schlüssen verwendbar, da die beiden Proben voraussichtlich einen verschiedenen Reinheitsgrad besassen.

nichtmetallischen Anteils des thermischen Widerstands $[w_i]_G$ beizulegen wäre, so dass GRÜNEISEN und GOENS sich veranlasst sahen, an Stelle von Formel (1) allgemein zu schreiben:

$$w = [w_i]_G + [w_m]_G. \tag{1a}$$

Indessen muss hervorgehoben werden, dass der Ansatz (1a) zu unseren sonstigen Vorstellungen über die Summierung von Leitfähigkeitsphänomenen vollkommen im Widerspruch steht. Eine Additivität von Widerständen würde besagen, dass man sich den Körper in Schichten zerlegt denken muss, die abwechselnd die Leitung besorgen. Hiervon kann indessen beim Zustandekommen der thermischen Leitfähigkeit eines Metalls schwerlich die Rede sein; man hat sich vielmehr vorzustellen, dass sowohl die Elektronen, wie die thermisch-elastischen Wellen ohne gegenseitige Unterbrechung durch das gesamte Metall die Wärme transportieren, und muss daher das Vorhandensein zweier parallel laufender (nicht hintereinander geschalteter) Wärmestränge annehmen, zwischen denen eine mehr oder weniger weitgehende Koppelung[1]) besteht. Man wird daher, ebenso wie bei verwandten Phänomenen[2]), unbedingt an den bereits früher benutzten Ansatz:

$$\lambda = \lambda_m + \lambda_i \tag{2}$$

festhalten müssen, nach dem sich die gesamte thermische Leitfähigkeit λ eines Metalls additiv aus einem metallischen (λ_m) und nichtmetallischen (λ_i) Anteil zusammensetzt[3]).

Weiterhin widerspricht die von GRÜNEISEN und GOENS benutzte Annahme, der nichtmetallische Anteil der Leitfähigkeit oder des thermischen Widerstands sei unabhängig vom Reinheitsgrad der Metalle, der in der voranstehenden Arbeit mitgeteilten Erfahrung, nach der

[1]) Näheres hierzu in (II), S. 215. [2]) Es sei hierbei nur an die Berechnung des spezifischen Widerstands von Elektrolytlösungen erinnert. Additiv sind hier gleichfalls die Leitfähigkeiten der einzelnen, den Stromtransport besorgenden Anteile, nicht die Widerstände.

[3]) Wie in Abhandlung II (S. 212) oben bemerkt wurde, ist es allerdings denkbar, dass Gleichung (2) nicht in dem Sinne streng gilt, dass sich die ursprünglichen (hypothetischen) Werte λ_i und λ_m der isoliert gedachten Leitfähigkeiten beim Zusammentreten völlig konstant bleiben, ähnlich wie etwa bei der elektrischen Leitfähigkeit starker Elektrolyte es der Fall ist, doch wird hierdurch die Anwendbarkeit der Gleichung (2) offenbar nicht prinzipiell beeinträchtigt, z. B. gilt das KOHLRAUSCHsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen auch noch bei relativ hohen Konzentrationen, obgleich die Wanderungsgeschwindigkeiten in diesem Falle (infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Ionen) andere sind, als für einzelne (isoliert gedachte) Ionen.

der thermische Widerstand von nichtmetallischen Krystallen durch geringfügige Verunreinigungen stark beeinträchtigt wird. Gerade letzteres Phänomen dürfte, wie im folgenden gezeigt werden soll, im Verein mit Formel (2) den Schlüssel für eine zutreffende Deutung der von Grüneisen und Goens erhaltenen Ergebnisse bieten.

4. Lehnt man Gleichung (1a) ab und verwendet anstatt dessen Gleichung (2), so erkennt man sofort, (auch ohne jede Rechnung), dass nach den von Grüneisen und Goens erhaltenen (sowie früheren) Ergebnissen von einer Gültigkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes bei tiefen Temperaturen keine Rede sein kann[1]). Beispielsweise ergibt sich für die Kupferprobe 2b Grüneisens bei der Temperatur 21·3° abs. aus den Werten $\frac{[\varrho]}{T} = 0{\cdot}0882 \cdot 10^{-9}$ [Ohm] $\lambda = 88$ [Watt cm^{-1} Grad^{-1}] für die Wiedemann-Franzsche Zahl $\frac{\lambda [\varrho]}{T} = 0{\cdot}77 \cdot 10^{-8}$ (an Stelle von $2{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$); nach Gleichung (2) kann λ_m niemals grösser, sondern höchstens kleiner als λ sein; die Zahl $0{\cdot}77 \cdot 10^{-8}$ stellt daher den Maximalwert dar, der mit den Beobachtungen vereinbar ist, und der sich mehr oder weniger erniedrigen muss, falls λ_i merklich ins Gewicht fällt.

5. Im folgenden soll nun der Versuch gemacht werden, die Auswertung einer Anzahl der von Grüneisen und Goens erhaltenen Ergebnisse im Sinne der Gleichung (2) durchzuführen. Es wird hierbei in erster Linie angenommen, dass für die thermische Isolatorleitfähigkeit eines Metalls, welches entweder verunreinigt ist oder durch mechanische Bearbeitung Gitterdeformationen erlitten hat, die in der voranstehenden Arbeit, aufgestellte Beziehung[2]):

$$\lambda_i = \frac{1}{A + \zeta B} \tag{3}$$

[1]) Diese Tatsache stellt zweifellos ein recht schwerwiegendes Argument gegen einige Ergebnisse der neuen Metallelektronentheorie Sommerfelds dar (Z. Physik 47, 1. 1928), welche (S. 27), wenigstens in ihrer gegenwärtigen Gestalt, die exakte Gültigkeit des Wiedemann-Franzschen Gesetzes bei sämtlichen Temperaturen fordert (vgl. indessen Fussnote 1, S. 228).

[2]) Dass beide Faktoren die elektrische Leitfähigkeit durchaus gleichartig beeinflussen, geht mit grosser Deutlichkeit aus den Grüneisen-Goensschen Messungen hervor (vgl. hierzu auch Borelius, Ann. Phys. 84, 907. 1927). Für die Anwendung von Gleichung (3) bei Gitterdeformationen auf die thermische Isolatorleitfähigkeit liegt allerdings zur Zeit nur relativ wenig unmittelbares Versuchsmaterial vor, doch ist dieselbe im Hinblick auf die sonstige weitgehende Analogie zwischen elektrischer und thermischer Isolatorleitfähigkeit sicherlich statthaft.

indem dort A an Stelle von w_r, ζB an Stelle von Δ gesetzt ist, man ζ als Mass für die Verunreinigung bzw. Gitterdeformation ansehen wird[1]. Während die Grösse A mit der Temperatur stark veränderlich ist, sollte B von letzterer praktisch unabhängig sein.

Setzt man nun für die metallische Wärmeleitfähigkeit:

$$\lambda_m = \frac{1}{w_m} = \frac{L_m T}{[\varrho]},$$

wobei über L_m eventuell nachträglich eine Bestimmung getroffen werden soll, so gelangt man für die gesamte thermische Leitfähigkeit zu dem Ausdruck:

$$\lambda = \frac{1}{w_m} + \frac{1}{w_i} = \frac{1}{w_m} + \frac{1}{A + B\zeta} = \frac{L_m T}{[\varrho]} + \frac{1}{A + B\zeta}, \tag{3a}$$

oder für den thermischen Widerstand:

$$w = \frac{w_m(A + \zeta B)}{w_i + w_m} = \frac{A - [\varrho_r]B}{\frac{w_i}{w_m} + 1} + \frac{[\varrho]B}{\frac{w_i}{w_m} + 1}, \tag{4}$$

wenn man im Zähler nach dem MATTHIESSENschen Gesetz an Stelle der Grösse $\zeta = [\varrho] - [\varrho_r]$ den spezifischen Widerstand $[\varrho_r]$ des reinen Metalls einführt.

Man übersieht sofort, dass man nur dann zu dem GRÜNEISENschen Gesetz der isothermen Geraden gelangt, **wenn man bei sämtlichen Proben eines Metalls das Verhältnis $\frac{w_i}{w_m}$ für eine bestimmte Temperatur konstant setzt**[2]; ein Vergleich mit Gleichung (1) bzw. (1a) ergibt dann:

$$[w_i]_G = \frac{A - [\varrho_r]B}{\frac{w_i}{w_m} + 1} = \frac{w_0\left(1 + \frac{w_m}{w_i}\right) - [\varrho_r]B}{\frac{w_i}{w_m} + 1}, \tag{5}$$

---

[1]) Da ζ von Natur die Dimension eines elektrischen Widerstands besitzt, muss man sich selbstverständlich einen Dimensionsfaktor eingeführt denken, der ζ dimensionslos macht.

[2]) Vom theoretischen Standpunkt betrachtet, wäre ein Parallelismus zwischen w_i und $[\varrho]$ vielleicht noch einleuchtender, da ja beide Grössen ein nahe verwandtes Phänomen der mittleren freien Weglänge darstellen, was sich unter anderem in der gemeinsamen Gültigkeit des MATTHIESSENschen Gesetzes und einer ähnlichen Temperaturabhängigkeit äussert. Eine Konstanz des Verhältnisses $\frac{w_i}{[\varrho]}$ würde aber (im Sinne der GRÜNEISENschen Gleichung) gleichzeitig eine Konstanz des Verhältnisses $\frac{w}{[\varrho]}$ erfordern, die tatsächlich nicht besteht.

$$ZT = \frac{\frac{w_i}{w_m} + 1}{B}, \tag{6}$$

wenn man zufolge Gleichung (4) unter w_0 den gesamten (tatsächlich gemessenen) thermischen Widerstand des völlig reinen und undeformierten Metalls ($\zeta = 0$) bei der betreffenden Temperatur versteht. Es ist daher, falls w_0 als gegeben angesehen wird, möglich, aus den Angaben GRÜNEISENS über $[w_i]_G$ und den Wert ZT das konstante Verhältnis $\frac{w_i}{w_m}$, sowie die Konstanten A und B zu berechnen. Wie indessen die nachfolgenden Tabellen lehren, lassen sich mit dieser Darstellung die Beobachtungen namentlich beim Kupfer nur wenig genau wiedergeben, was soviel besagt, dass Gleichung (1) offenbar nur als eine Näherungsformel anzusprechen ist. Bemerkenswert ist immerhin, dass sich für das Verhältnis $\frac{w_i}{w_m}$ bei den verschiedenen Metallen und Temperaturen ein in der Nähe von Eins liegender Wert ergibt, d. h. nach GRÜNEISEN und GOENS betrüge die Isolatorleitfähigkeit stets etwa 50% der gesamten. Eine bessere Übereinstimmung mit den Beobachtungen erzielt man, wenn man in Gleichung (4) bzw. (3a) nicht das Verhältnis $\frac{w_i}{w_m}$, sondern L_m bzw. das Produkt $\lambda_m\,[\varrho]$ bei sämtlichen mehr oder weniger verunreinigten (deformierten) Proben eines Metalls für eine bestimmte Temperatur als konstant ansieht (ohne sich von vornherein auf einen bestimmten Zahlenwert festzulegen), womit man allerdings das Gesetz der isothermen Geraden im Prinzip preisgibt. Durch Probieren gelingt es dann stets drei Werte der Konstanten L_m, A und B ausfindig zu machen, durch die sich, wie die nachfolgenden Tabellen zeigen, die Beobachtungen so gut man es nur erwarten kann, wiedergeben lassen. Umgekehrt ist allerdings die Darstellung gegen kleinere Variationen der Konstanten L_m, A und B im allgemeinen nicht sehr empfindlich, so dass die Zahlenwerte der letzteren zum Teil relativ unsicher angebbar sind (vgl. die Tabellen 1 bis 4).

Indessen haftet auch dieser Berechnungsart, wie die Tabellen lehren (übrigens ebenso wie der GRÜNEISENschen), noch der Mangel an, dass die Grösse B sich entgegen der obigen Annahme als recht stark temperaturveränderlich ergibt. Man kann denselben beheben, wenn man eine relativ schwache Veränderlichkeit der Grösse L_m mit zunehmender Verunreinigung bzw. Gitterdeformation zulässt. Zu

Tabelle 1. Kupfer bei 21·2°.

Versuchs-Nr. bei Grüneisen und Goens	$\zeta \cdot 10^6$	$\frac{[\varrho]}{T} \cdot 10^9$	$\lambda_{beob.}$	Berechnung nach Grüneisen und Goens: $[w_i]_G = 0{\cdot}0105$, $A = 0{\cdot}028$, $B = 4{\cdot}3 \cdot 10^6$		Neue Auswertung: $A = 0{\cdot}0307$, $B = 2{\cdot}67 \cdot 10^6$, $L_m = 0{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$		$A = 0{\cdot}0140$, $B = 2{\cdot}3 \cdot 10^6$, $L_m = 0{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$		$A = 0{\cdot}1165$, $B = 2{\cdot}32 \cdot 10^8$, $L_m = 0{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$		$A = 0{\cdot}022$, $B = 2{\cdot}52 \cdot 10^6$, $L_m = 0{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$		$A = 0{\cdot}022$, $\mathbf{B = 2{\cdot}56 \cdot 10^6}$, $L_m = 0{\cdot}4(1 + \zeta \cdot 10^6) \cdot 10^{-8}$	
				$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$
2[b]	0·00044	0·0882	88	1·0	67	1·82	88	0·345	88	9·4	88	1·05	88·3	1·05	88·3
3	0·0028	0·200	54·3		50	0·95	51·2	0·202	59	4·3	43·4	0·59	54·0	0·57	54·3
4	0·00356	0·235	49·4		46·3	0·85	46·4	0·19	53·4	3·7	37·8	0·53	49·3	0·53	49·3
2[a]	0·013	0·679	24·1		23·9	0·49	22·6	0·13	25·7	1·5	17·0	0·325	24·1	0·33	24·1
6	0·0187	0·948	19·0		18·5	0·43	17·7	0·12	19·7	1·2	13·6	0·29	18·7	0·30	18·6
9	0·0364	1·78	11·4		10·8	0·36	10·6	0·10	11·3	0·79	8·95	0·255	11·05	0·27	11·1
10[a]	0·068	3·28	6·19		6·22	0·32	6·22	0·104	6·51	0·58	5·78	0·235	6·40	0·26	6·4
10	0·1289	6·14	3·57		3·44	0·30	3·57	0·102	3·54	0·47	3·55	0·225	3·55	0·26	3·57

Tabelle 2. Kupfer bei 83·2° abs.

Versuchs-Nr. bei Grüneisen und Goens	$\zeta \cdot 10^6$	$\frac{[\varrho]}{T} \cdot 10^9$	$\lambda_{beob.}$	Berechnung nach Grüneisen und Goens: $[w_i]_G = 0{\cdot}0572$, $A = 0{\cdot}335$, $B = 1{\cdot}175 \cdot 10^6$		Neue Auswertung: $A = 0{\cdot}73$, $B = 0{\cdot}66 \cdot 10^6$, $L_m = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$		$A = 0{\cdot}43$, $B = 1{\cdot}00 \cdot 10^6$, $L_m = 0{\cdot}9 \cdot 10^6$		$A = 0{\cdot}76$, $\mathbf{B = 2{\cdot}5 \cdot 10^6}$, $L_m = 1{\cdot}2(1 + \zeta \cdot 10^6) \cdot 10^{-8}$	
				$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{ber.}$
2[b]	0·00044	2·82	5·57	1·15	5·57	3·10	5·62	1·34	5·57	3·22	5·57
3	0·0028	2·87	5·49		5·55	3·05	5·55	1·33	5·50	3·25	5·48
4	0·00356	2·88	5·39		5·55	3·03	5·53	1·32	5·49	3·25	$5{\cdot}46_5$
2[a]	0·013	3·09	5·21		5·37	2·85	5·24	1·26	5·22	3·10	5·18
6	0·0187	3·12	5·14		5·28	2·85	5·20	1·26	5·16	3·15	5·16
9	0·0364	3·32	5·02		5·02	2·71	4·94	1·24	4·90	3·17	4·93
10[a]	0·068	4·35	4·06		4·62	2·14	4·05	1·01	4·12	2·72	4·03
10	0·1289	5·15	3·57		4·01	1·90	3·57	0·96	3·57	2·87	3·56

Tabelle 3. Gold.

Versuchs-Nr. bei Grüneisen und Goens	$\zeta \cdot 10^6$	$\frac{[\varrho]}{T} \cdot 10^9$	$\lambda_{\text{beob.}}$	Berechnung nach Grüneisen u. Goens		Neue Auswertung			
				$[w_i]_G = 0.0766$, $A = 0.65$, $B = 1.03 \cdot 10^6$		$A = 0.79$, $B = 0.25 \cdot 10^6$, $L_m = 1.2 \cdot 10^{-8}$		$A = 1.136$, $B = 2.75 \cdot 10^6$, $L_m = 1.43(1+\zeta) \cdot 10^{-8}$	
				$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$
12	0	5.86	3.32		3.27	1.61	3.32	2.78	3.32
13	0.0005	5.87	3.32		3.27	1.60	3.31	2.78	3.32
14	0.0018	5.89	3.37	0.89	3.26	1.60	3.31	2.78	3.30_5
11ª	0.0799	6.91	2.96		2.85	1.39	2.98	2.82	2.96_5
11	0.1032	7.19	2.90		2.76	1.35	2.90	3.11	2.90
				$[w_i]_G = 0.035$, $A = 0.128$, $B = 4.2 \cdot 10^6$		$A = 0.185$, $B = 2.5 \cdot 10^6$, $L_m = 0.7 \cdot 10^{-8}$		$A = 0.148$, $B = 2.75 \cdot 10^6$, $L_m = 0.6(1+\zeta) \cdot 10^{-8}$	
				$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$
12	0	0.670	15.7		15.9	1.90	15.7	1.33	15.70
13	0.0005	0.695	15.5		15.65	1.88	15.4	1.30	15.48
14	0.0018	0.755	15.4	0.96	15.0	1.80	14.5	1.22	14.55
11ª	0.0799	4.44	4.16		4.31	0.61	4.18	0.54	4.16
11	0.1032	5.52	3.53		3.50	0.56	3.53	0.515	3.52

Tabelle 4. Aluminium.

Versuchs-Nr. bei Grüneisen und Goens	$\zeta \cdot 10^6$	$\frac{[\varrho]}{T} \cdot 10^9$	$\lambda_{\text{beob.}}$	Berechnung nach Grüneisen u. Goens		Neue Auswertung			
				$[w_i]_G = 0.1275$, $A = 0.572$, $B = 1.095 \cdot 10^6$		$A = 0.77$, $B = 0.49 \cdot 10^6$, $L_m = 0.8 \cdot 10^{-8}$		$A = 1.33$, $B = 3.3 \cdot 10^6$, $L_m = 1.0(1+\zeta) \cdot 10^{-8}$	
				$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$
1	0.0176	3.68	3.46		3.36	1.70	3.46	3.8	3.46
3	0.0339	3.83	3.45		3.26	1.65	3.37	3.85	3.40
100	0.1565	5.51	2.67	1.01	2.67	1.21	2.64	3.80	2.64
101	0.218	6.31	2.45		2.45	1.20	2.51	3.93	2.42
21	0.334	7.97	2.08		2.11	0.945	2.08	4.07	2.08
				$[w_i]_G = 0.0151$, $A = 0.0374$, $B = 4.6 \cdot 10^6$		$A = 0.040$, $B = 3.5 \cdot 10^6$, $L_m = 0.9 \cdot 10^{-8}$		$A = 0.020$, $B = 3.3 \cdot 10^6$, $L_m = 0.55(1+\zeta) \cdot 10^{-8}$	
				$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$	$\frac{\lambda_m}{\lambda_i}$	$\lambda_{\text{ber.}}$
1	0.0176	0.886	20		17.2	1.05	20	0.46	20
3	0.0339	1.655	11.9		10.75	0.82	12.04	0.435	11.3
100	0.1565	7.44	2.93	1.15	2.80	0.71	2.91	0.446	2.77
101	0.218	10.35	2.13		2.05	0.70	2.11	0.470	2.02
21	0.334	16.04	1.37		1.34	0.69	1.37	0.505	1.37

einem durchweg recht befriedigenden Ergebnis gelangt man, wenn man sich hierbei des Ansatzes:

$$L_m = L_{m_0}(1 + \zeta \cdot 10^6) \qquad (7)$$

bedient. Man erkennt, dass diese Berechnungsart, bei der dann, wie oben L_{m_0}, A und B empirisch zu bestimmen sind (B muss nunmehr temperaturunabhängig sein), den Tatsachen recht gut gerecht wird, obgleich es selbstverständlich keineswegs ausgeschlossen ist, dass auch ein ähnlicher Ansatz wie (7) sich gleichfalls als brauchbar erweist.

Es ergibt sich nunmehr, dass das Verhältnis der metallischen zur Isolatorleitfähigkeit bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs zwischen 0·25 und 1·3 liegt, und zwar nimmt es im allgemeinen mit wachsender Verunreinigung ab. (Eine Ausnahme scheint Aluminium zu bilden.) Bei der Temperatur der flüssigen Luft steigt $\frac{\lambda_i}{\lambda_m}$ auf Werte zwischen 3 und 4 an und wird dort relativ wenig durch Verunreinigungen beeinflusst.

6. Was nun wiederum das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz anlangt, so ergibt sich aus dem Vorhergehenden, dass von einer Gültigkeit desselben bei tiefen Temperaturen keine Rede sein kann. Nach Abzug des metallischen Anteils der Leitfähigkeit gelangt man aus dem GRÜNEISEN-GOENSschen Ansatz zu einer starken Variabilität der Konstanten L_m nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit dem Grade der Verunreinigung bzw. der Gitterdeformation; z. B. steigt L_m bei 21·2° abs. bei Kupfer von etwa $0{\cdot}3$ bis etwa $1{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$ (an Stelle des theoretischen Wertes $2{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$). Auch die weiterhin benutzte, sich besser den Beobachtungen anpassende Berechnungsart führt zu Unterschreitungen der WIEDEMANN-FRANZschen Konstanten von der gleichen Grössenordnung[1]: (*Cu* bei 21·2°: $0{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$, bei 83·2°: $1{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$; *Au* bei 21·2°: $0{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$, bei 83·2°: $1{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$; *Al* bei 21·2°: $0{\cdot}55 \cdot 10^{-8}$, bei 83·2°: $1{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$), doch scheint eine zunehmende Verunreinigung bzw. Gitterdeformation nur eine relativ unbedeutende Zunahme der für reine Metalle gefundenen L_m-Werte nach sich zu ziehen.

---

[1]) Freilich muss dahingestellt bleiben, ob die hier angegebenen Zahlen ohne weiteres auf ein freies Elektronengas zu übertragen sind, auf welches sich ja die Mehrzahl der theoretischen Untersuchungen über elektrische Leitfähigkeit usw. der Metalle bezieht, oder ob nicht die gleichzeitige Anwesenheit von Metallionen und -atomen eine merkliche Änderung der obwaltenden Verhältnisse bedingt (vgl. hierzu auch Fussnote 1, S. 223).

Zusammenfassung.

1. Es wird darauf hingewiesen, dass der von Grüneisen und Goens in Vorschlag gebrachte Ansatz (1a) nicht zutreffend sein kann.

2. Die von Grüneisen und Goens erhaltenen Messungsergebnisse lassen sich befriedigend mit Hilfe des Ansatzes (2) wiedergeben, wenn man berücksichtigt, dass die Isolatorleitfähigkeit entsprechend Gleichung (3) stark durch Verunreinigungen bzw. Gitterdeformationen herabgesetzt wird. Eine derartige Auswertung der Versuchsergebnisse führt zu einer, wenn auch nicht sehr scharfen Trennung der gesamten (gemessenen) thermischen Leitfähigkeit in einem metallischen und nichtmetallischen Anteil.

3. Für die Wiedemann-Franzsche Zahl ergeben sich unter allen Umständen starke Unterschreitungen ihres bei hohen Temperaturen gültigen Normalwertes; von Verunreinigungen bzw. Gitterdeformationen ist die Wiedemann-Franzsche Zahl eines bestimmten Metalls bei einer bestimmten Temperatur anscheinend nur wenig abhängig.

Breslau, Physikalisch-Chemisches Institut der Techn. Hochschule.
März 1928.

Beiträge zur Kenntnis der Molekularkräfte.

I. Die Änderung der Sättigungsdampfdichte einiger Flüssigkeiten durch hochgespannte Gase und ihr Zusammenhang mit der van der Waalsschen Konstanten a_{12}.

Von

A. Eucken und F. Bresler.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 28.)

1. Einleitung.

Über die Grösse der Molekularattraktion gleichartiger Molekeln liegt, namentlich in Gestalt von numerischen Daten für die VAN DER WAALSsche Konstante a, bereits ein relativ reichhaltiges empirisches Material vor. Dasselbe hat indessen noch nicht ausgereicht, um uns eine wirklich sichere, allgemein anerkannte Vorstellung über die eigentliche Natur der anziehenden Molekularkraft zu verschaffen[1]). Im Hinblick auf die Schwierigkeit dieses bereits seit langer Zeit von zahlreichen Forschern umkämpften Problems erscheint es zweckmässig, zunächst noch einmal die Frage zu prüfen, ob nicht eine wesentliche Vermehrung des für die Theorie der Molekularkräfte verwendbaren empirischen Tatsachenmaterials möglich ist. In der Tat fehlt es bisher merkwürdigerweise fast vollständig an Angaben über die gegenseitige Molekularattraktion verschiedenartiger Molekeln, obgleich hier eine ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit vorhanden ist, da man ja im Prinzip jedes beliebige Molekül mit einem zweiten kombinieren und auf die Grösse der Molekularattraktion untersuchen kann.

---

[1]) Am aussichtsvollsten erscheint wohl gegenwärtig die von DEBYE (Physikal. Ztschr. **21**, 178. 1920. **22**, 302. 1921) entwickelte Theorie der Molekularattraktion, durch welche der Versuch gemacht wird, letztere auf elektrische Induktionswirkungen zurückzuführen.

Die Annahme des Vorhandenseins einer Molekularattraktion zwischen verschiedenartigen Molekeln ist keineswegs neu; sie spielt bereits in der VAN DER WAALSschen Theorie binärer Systeme eine entscheidende Rolle, in der sie quantitativ durch die Konstante a_{12} ausgedrückt wird. Freilich ist die exakte numerische Ermittlung dieser Konstanten a_{12} aus direkten Beobachtungsergebnissen der Zustandsgrössen einer Gasmischung nicht ganz einfach, da sich hier neben der gegenseitigen Molekularattraktion der verschiedenen Molekeln auch die Attraktion gleichartiger Molekeln geltend macht; vorwiegend aus diesem Grunde liegen daher zur Zeit nur recht wenige empirisch gewonnene Zahlenangaben über die Grösse der Konstanten a_{12} vor.

Eine Möglichkeit, verhältnismässig einfach zu einigermassen exakten Zahlenwerten für die Konstante a_{12} zu gelangen, bietet nun, wie im folgenden gezeigt werden soll, die Beeinflussung der Sättigungsdichte des Dampfes einer verhältnismässig schwer flüchtigen Substanz durch die Anwesenheit einer zweiten schwerer kondensierbaren (und daher vorwiegend gasförmigen) Substanz[1]). Tatsächlich findet nämlich eine zum Teil recht beträchtliche Erhöhung der Sättigungsdampfdichte statt, die in erster Linie dadurch zustande kommt, dass eben infolge der gegenseitigen Molekularattraktion die Moleküle des Kondensats durch die der zweiten Substanz gasförmig in den Dampfraum hineingezogen werden, während die Attraktion zwischen gleichartigen Molekeln in diesem Falle nur eine verhältnismässig unbedeutende Rolle spielt. Auf diesen Effekt und auf die Deutung desselben durch die gegenseitige Molekularattraktion wiesen u. a. POLLITZER und STREBEL[2]) mit Nachdruck hin; im folgenden soll dieser Gedanke durch eine numerische Berechnung der VAN DER WAALSschen Konstante a_{12} in eine quantitative Form gebracht werden; im Anschluss hieran werden, teils auf Grund einiger von uns selbst ausgeführter Messungen über den Einfluss komprimierter Gase auf die Sättigungsdampfdichte einiger Flüssigkeiten, teils auf Grund von Literaturangaben, numerische Werte der Konstante a_{12} mitgeteilt und kurz diskutiert.

---

[1]) Ein anderer recht aussichtsvoller Weg, der zur Kenntnis der gegenseitigen Molekularattraktion verschiedenartiger Molekeln zu führen verspricht, besteht in der Ermittlung der Adsorptionswärme, worauf in einer der folgenden Abhandlungen noch einmal näher einzugehen sein wird (vgl. hierzu etwa A. EUCKEN, Z. Elektrochem. 28, 6. 1922). [2]) POLLITZER und STREBEL, Z. physikal. Chem. 110, 768. 1924.

2. Berechnung der Erhöhung der Sättigungsdampfdichte einer Molekülart durch eine zweite, in Gestalt eines hochgespannten Gases anwesende Molekülart.

Die Daten, welche sich auf die $\left\{\begin{matrix}\text{leichtkondensierbare}\\\text{schwerkondensierbare}\end{matrix}\right\}$ Substanz beziehen, seien mit dem Index $\left\{\begin{matrix}1\\2\end{matrix}\right\}$ bezeichnet. Es mögen ferner bedeuten: P den Gesamtdruck, unter dem sich das System befindet, $\left\{\begin{matrix}p_P\\p_0\end{matrix}\right\}$ den Sättigungsdruck, während das System unter dem Druck $\left\{\begin{matrix}P\\p_0\end{matrix}\right\}$ steht, $\left\{\begin{matrix}v_f\\v_g\end{matrix}\right\}$ das Molvolumen im $\left\{\begin{matrix}\text{flüssigen}\\\text{gasförmigen}\end{matrix}\right\}$ Zustand.

Dann gilt bekanntlich, falls man das Kondensat als inkompressibel ansieht, falls man für den Dampf der Substanz 1 das ideale Gasgesetz anwenden kann und falls die Substanz 2 in 1 unlöslich ist[1]), die anscheinend zuerst von Poynting[2]) abgeleitete Gleichung:

$$\ln \frac{p_P}{p_0} = \frac{(P - p_0)\,v_1}{RT}. \tag{1}$$

Ein Korrektionsglied, durch welches die endliche Kompressibilität der Flüssigkeit berücksichtigt wird, brachte J. J. Thomson an[3]); dasselbe fällt indessen, wie wir im Anschluss an Pollitzer und Strebel nochmals feststellten, so wenig ins Gewicht, dass wir es bei der numerischen Berechnung nicht zu berücksichtigen brauchten.

Die Verwendung der für schwach komprimierte reale Gase gültigen Gleichung:

$$p v_g = RT + Bp \tag{2}$$

führt für die Kompressionsarbeit zu dem Ausdruck[4]):

$$RT \ln \frac{p_P}{p_0} + B(p_P - p_0),$$

d. h. es tritt zu der linken Seite von Gleichung (1) noch das Korrektionsglied:

$$+\frac{B}{RT}(p_P - p_0), \tag{3}$$

das jedoch neben dem ersten Gliede praktisch gleichfalls höchstens

---

1) Vgl. Pollitzer und Strebel, loc. cit. (daselbst weitere Literatur); ferner Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. Bd. III, S. 773. 1926.
2) Poynting, Philos. Mag. (4) **12**, 32. 1881. 3) Vgl. Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie. S. 201. Leipzig 1890. 4) Pollitzer und Strebel, loc. cit., S. 772.

einige Prozent ausmacht und daher nur in einzelnen Fällen berücksichtigt zu werden brauchte.

Erheblich stärker, aber für das folgende gleichfalls nicht entscheidend, fällt im allgemeinen ein Einfluss einer endlichen Löslichkeit des Gases 2 in der Flüssigkeit 1 ins Gewicht. Man überzeugt sich leicht, dass hierdurch eine prozentuale Erniedrigung des Dampfdrucks p eintreten muss, für die man in erster Annäherung die Gültigkeit des RAOULTschen Gesetzes:

$$-\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_{2\,\text{gelöst}}}{n_{1\,\text{flüssig}}} \tag{4}$$

annehmen kann.

Es wird nun angenommen, dass durch Gleichung (1), eventuell unter Berücksichtigung der erwähnten Korrektionen, der Partialdruck p_P der Substanz 1 richtig dargestellt werde. Für eine unmittelbare experimentelle Bestimmung kommt indessen nicht p_P, sondern die Sättigungsdichte ϱ_1 in Frage, die man verhältnismässig leicht mittels der Strömungsmethode misst, indem man das hochgespannte Gas 2 über die Flüssigkeit 1 streichen, sich mit ihrem Dampf sättigen lässt und dann durch Analyse oder dergleichen ermittelt, wieviel Substanz 1 sich in der Volumeinheit der Gasphase befindet (näheres hierzu in Abschnitt 3).

Da nun angenommen werden soll, dass die Konzentration der Substanz 1 in der Gasphase erheblich geringer sei als die der Substanz 2, darf man annehmen, dass ihre Dichte (bei gegebenem Partialdruck p_P) in allererster Linie durch die Kraftwirkungen der Molekeln der Substanz 2 bedingt sei. Wir setzen daher (in Analogie zu der für Einkomponentensysteme gültigen VAN DER WAALSschen Gleichung und in Übereinstimmung mit den Ansätzen von VAN DER WAALS für binäre Systeme[1]):

$$\left(p_P + \frac{a_{12}}{v_1 v_2}\right)\left(v_1 - \frac{v_1}{v_2} b_{12}\right) = RT,$$

indem man beachtet, dass die Volumkorrektion im Verhältnis $\frac{v_1}{v_2}$ vergrössert werden muss, da es praktisch nur auf die Zusammenstösse zwischen den Molekeln 1 mit den Molekeln 2 ankommt, nicht auf diejenigen zwischen den Molekeln 1 unter sich. Dabei sind die Konstanten a_{12} und b_{12}, wie es zuweilen (aber nicht immer) geschieht[2]),

[1]) Kontinuität. II. Leipzig 1900. [2]) Vgl. A. EUCKEN, Grundriss der physikalischen Chemie. 2. Aufl. S. 136. 1924.

auf die Menge eines Mols bezogen (der Druck ist in Atmosphären, das Volumen in Kubikzentimetern zu messen). Führt man an Stelle der Molvolumina die Dichten ein, so folgt:

$$\left(p_P + \frac{a_{12}}{M_1 M_2}\varrho_1 \varrho_2\right)\frac{1}{\varrho_1}\left(1 - \frac{\varrho_2}{M_2} b_{12}\right) = \frac{RT}{M_1}. \quad (5)$$

Für ϱ_1 ergibt sich (unter Vernachlässigung von Korrektionsgrössen zweiter Ordnung):

$$\varrho_1 = \frac{p_P}{\frac{R}{M_1}\cdot T\left(1 + \frac{b_{12}}{M_2}\varrho_2\right) - \frac{a_{12}}{M_1 M_2}\varrho_2},$$

oder, wenn man an Stelle von p_P mittels des Gasgesetzes die hypothetische Dichte

$$\varrho_{0_1} = \frac{M_1 p_P}{RT} \quad (6)$$

einführt, die sich bei Abwesenheit der durch a_{12} und b_{12} gekennzeichneten Einflüsse einstellen würde:

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_{0_1}} = \frac{1}{1 + B_{12}\varrho_2}, \quad (7)$$

wobei in Analogie zu dem VAN DER WAALSschen Ausdruck für den Virialkoeffizienten B in Gleichung (2)

$$B_{12} \equiv \frac{b_{12}}{M_2} - \frac{a_{12}}{M_2 RT} \quad (8)$$

gesetzt ist. Wird somit ϱ_1 experimentell bestimmt, p_P unter Verwendung des normalen Sättigungsdruckes bei der betreffenden Temperatur nach Gleichung (1) und ϱ_2 nach bekannten thermischen Zustandsdaten (Zustandsdiagramm) aus dem manometrisch gemessenen Gesamtdruck P berechnet, so lässt sich zunächst die Grösse von B_{12} angeben, aus der dann a_{12} mit einiger Sicherheit zu entnehmen ist, da b_{12}, wenigstens in den von uns untersuchten Fällen, nur wenig ins Gewicht fällt und mit genügender Annäherung auf Grund der unmittelbar aus der VAN DER WAALSschen Theorie sich ergebenden Formel[1]):

$$b_{12} = \frac{1}{8}\left(\sqrt[3]{b_1} + \sqrt[3]{b_2}\right)^3 \quad (9)$$

geschätzt werden kann.

---

[1]) Vgl. z. B. KUENEN, Theorie der Verdampfung usw. S. 105. Leipzig 1906.

3. Die experimentelle Bestimmung der Sättigungsdichte des Schwefelkohlenstoffs[1]).

Die Messungen gelangten in der Weise zur Ausführung, dass die Substanz 2 in Gestalt eines mehr oder weniger komprimierten Gases möglichst vollständig mit dem Dampf der Substanz 1 gesättigt und danach entspannt wurde. Der Gehalt des entspannten Gases der Substanz 2, bzw. das Verhältnis $x = \frac{n_1}{n_2}$ der Molzahlen, wurde bei Atmosphärendruck mittels eines Gasinterferometers bestimmt.

Für den Druck P ergab sich dann die gesuchte Dichte ϱ_1 aus der als bekannt vorausgesetzten Dichte ϱ_2 und dem Dichteverhältnis bei Atmosphärendruck $\left(\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right)_{P=1}$ bzw. aus dem Prozentgehalt zu:

$$\varrho_1 = \left(\frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right)_{P=1} \cdot \varrho_2 = x \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \varrho_2 \cdot \tag{10}$$

Dabei wurde, um x direkt auf Grund des beobachteten Interferometerausschlags angeben zu können, für jedes untersuchte System zunächst mittels einer Anzahl Mischungen von bekannter Zusammensetzung eine Eichkurve aufgenommen. Bei relativ kleinen Prozentgehalten (Versuche bei höheren Drucken P) gelangte eine 1 m lange Kammer, bei grösseren Prozentgehalten (Versuche bei geringen Drucken) eine nur 10 cm lange Kammer zur Verwendung.

Bei der Apparatur kam es in erster Linie darauf an, einerseits darauf hinzuwirken, dass das hochgespannte Gas sich wirklich vollständig mit dem Dampf der Flüssigkeit sättigte, andererseits musste unbedingt vermieden werden, dass Flüssigkeitstropfen mitgerissen wurden, die dann nach der Entspannung verdampft wären und einen zu hohen Prozentgehalt des Gases an der Substanz 1 vorgetäuscht hätten. Beide Forderungen wurden, wie es scheint, in genügender Weise durch die auf Fig. 1 wiedergegebene Apparatur erreicht; dieselbe besteht in erster Linie aus einem „Sättiger", einer etwa 400 cm³ fassenden Stahlflasche, die mit der Flüssigkeit und (aus einer grossen Vorratsbombe) mit komprimiertem Pressgas gefüllt wurde. Der Sättiger wurde bei Zimmertemperatur gehalten und von Zeit zu Zeit kräftig geschüttelt. Von ihm aus gelangt das mit Dampf gesättigte Gas zu einem „Ab-

[1]) Bei der Ausarbeitung der von uns benutzten Versuchsanordnung, die in ähnlicher Gestalt bereits im Laboratorium der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth Verwendung fand, unterstützte uns, wie wir mit Dank hervorheben möchten, Dr. F. POLLITZER mit einigen wertvollen Ratschlägen.

scheider“, der bei unseren bisherigen Versuchen von schmelzendem Eis umgeben war und daher genau die Temperatur 0° besass. Das

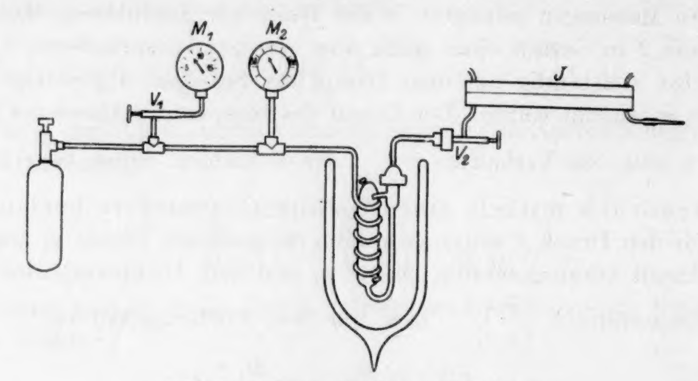


Fig. 1. Schema der Gesamtapparatur.

Ventil der Bombe war in der bei Hochdruckarbeiten üblichen Weise abschraubbar mit einem etwa 75 cm langen Kupferrohr verbunden, das entsprechend den Anforderungen an kleinen Gasraum eine fast capillare Bohrung hatte. Dieses war in Abständen von 25 cm durch zwei T-Stücke unterbrochen, die, aus einem Stück gedreht, die Verbindung der Apparatur mit zwei Manometern M_1 und M_2 gestatteten. Der Abscheider befand sich in einem Dewargefäss und stand weiter mittels eines Ventils V_2 mit der Interferometerkammer J in Verbindung.

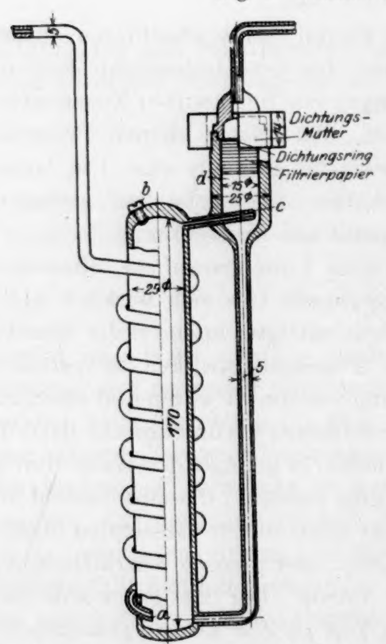


Fig. 2. Konstruktion des „Abscheiders“.

Einzelheiten der Konstruktion des Abscheiders zeigt Fig. 2. Er besteht in der Hauptsache aus einem Stahlrohr, auf das oben und unten Kappen aus gleichem Material hart aufgelötet sind. In die obere Kappe (bei b) ist ein Gewinde geschnitten, so dass durch die Öffnung die Flüssigkeit und Glaskugeln (zur Vergrösserung der Ober-

fläche) eingefüllt werden können. Die Flüssigkeit steht im Rohr möglichst hoch, um vollkommene Sättigung bzw. Kondensation zu erreichen, ferner um das freie Volumen recht klein zu gestalten. Die Gase gelangen mit der entsprechenden Dampfkonzentration in den Raum bei *c*. Grobe Flüssigkeitsteilchen prallen, da das Rohr *c* bis dicht zur Wand gezogen ist, an dieser ab und laufen durch das dem Stahlgefäss parallele Kupferrohr wieder zurück; letzte feine Tröpfchen werden durch eine gepresste dicke Schicht von Filtrierpapier zurückgehalten.

M_1 und M_2 waren Präzisionsmetallmanometer, von denen das erstere bis 3 at, das zweite bis 20 at hinab verwendbar war. Ein Versuch gelangte in folgender Weise zur Durchführung. Der mit Flüssigkeit und Pressgas gefüllte Sättiger wurde an die Apparatur angeschlossen, die Ventile V_1 und V_2 gesperrt und darauf wurde langsam Gas in die Apparatur eingelassen, bis das Manometer M_2 Druckausgleich zeigte. Nunmehr wurde V_2 geöffnet, so dass ein langsamer Gasstrom (zwei bis drei Blasen pro Sekunde) durch die Interferometerkammer strömte. Nachdem die Apparatur mit Gas ausgespült war, wurden gleichzeitig die Angaben des Manometers und die des Interferometers abgelesen. War der Druck auf 20 kg pro Quadratzentimeter abgefallen, so wurde Ventil V_1 geöffnet und von nun an das in diesem Bereiche genauere Manometer M_1 zur Beobachtung herangezogen.

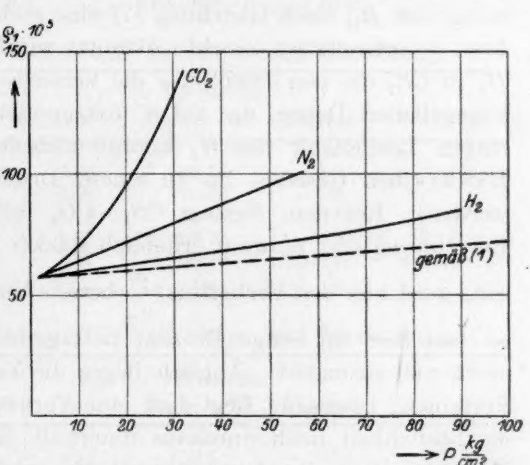


Fig. 3. Versuchsergebnisse von CS_2 bei 0° C.

Die für die von uns benutzten Pressgase erhaltenen Ergebnisse sind auf Fig. 3 wiedergegeben[1]).

[1]) Die Versuche werden gegenwärtig auf eine Anzahl anderer Systeme und andere Temperaturen ausgedehnt.

4. Theoretische Auswertung einiger bisher vorliegender Messungsergebnisse.

Soweit die bisher vorliegenden Messungsergebnisse prinzipiell für eine Auswertung im Sinne der Gleichung (1) bzw. (3) geeignet waren, musste zunächst geprüft werden, ob und wieweit in jedem einzelnen Falle die Korrektion (4) wegen der Löslichkeit des Pressgases angebracht werden musste. Dies erwies sich vor allem bei den mit dem System CS_2—H_2 angestellten Versuchen als notwendig; denn obgleich die Löslichkeit des H_2 in CS_2 klein ist, besitzt hier auch das Verhältnis $\frac{\varrho_1}{\varrho_{0_1}}$ nur wenig von 1 verschiedene Werte, so dass eine exakte Berechnung von B_{12} nach Gleichung (7) eine recht genaue Kenntnis von p_P bzw. ϱ_{0_1} erforderlich macht. Benutzt wurden für die Löslichkeit von H_2 in CS_2 die von Just[1]) für die Versuchstemperaturen 20° und 25° angegebenen Daten, die auf 0° extrapoliert wurden (infolge der geringen Löslichkeit des H_2 konnte unbedenklich die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes bis zu einem Druck von 80 at angenommen werden). Bei dem System CS_2—CO_2 fällt die Löslichkeit für die Berechnung von p_P zwar erheblich stärker ins Gewicht, aber andererseits wird hier das Verhältnis $\frac{\varrho_1}{\varrho_{0_1}}$ bereits bei $P = 30$ Atm. grösser als 2, so dass hier ein einige Prozent betragender Fehler von p_P bzw. ϱ_{0_1} nicht viel ausmacht. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den übrigen Systemen; insgesamt liegt dort eine Vernachlässigung des Einflusses der Löslichkeit noch durchaus innerhalb der Unsicherheiten, die den Messungen und der Auswertemethode anhaften.

Bemerkt sei noch, dass die Ermittlung der ϱ_2-Werte aus den gemessenen Drucken P mittels der im Tabellenwerk von Landolt-Börnstein angegebenen Daten für die Kompressibilität von Gasen geschah, nur für CO_2 wurde die Zustandsgleichung von Clausius zugrunde gelegt.

Die Ergebnisse einiger Auswertungen sind in den Tabellen 1 bis 6 zusammengestellt. Es zeigt sich, dass Gleichung (7) offenbar in der Tat im grossen ganzen eine brauchbare Grundlage der Berechnung bildet. Freilich tritt in sämtlichen Fällen eine systematische Abweichung ein derart, dass die mittels eines konstanten B_{12}-Wertes berechneten ϱ_1-Werte bei tiefen Drucken zu niedrig, bei hohen Drucken zu hoch ausfallen. Wir vermuten, dass dieser Effekt auf der Unzu-

[1]) Just, Z. physikal. Chem. **37**, 342. 1901.

länglichkeit der gesamten, auch hier benutzten van der Waalsschen Theorie beruht, denn wenn man für ein Einkomponentensystem die Grösse a für verschiedene Punkte einer bestimmten Isotherme be-

Tabelle 1. $CS_2 - CO_2$ bei 273·2° (Eucken und Bresler).

P at	p_P mm	$\varrho_{0_1} \cdot 10^5$	$\varrho_1 \cdot 10^5$ beob.	$-B_{12}$ ber.	$\varrho_1 \cdot 10^5$ ber. für $B_{12} = -8{\cdot}5$	Δ Prozent	
10	130·5	58·4	71	8·75	70·6	− 0·56	$p_0 = 127{\cdot}3$ mm
15	132·2	59·11	81·5	8·68	80·8	− 0·86	
20	133·9	59·82	95·25	8·42	95·8	− 0·58	ϱ_{0_1} (für $P = p_0$)
25	135·4	60·50	113·3	8·00	119·8	+ 5·75	$= 56{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$
30	137·0	61·25	135	7·38	165·2	+ 22·4	

B_{12} (Mittel) $= -8{\cdot}5$ $\quad a_{12} = 9{\cdot}68 \cdot 10^6$ $\quad b_{12} = 58{\cdot}2$

Tabelle 2. $CS_2 - N_2$ bei 273·2° (Eucken und Bresler).

P at	p_P mm	$\varrho_{0_1} \cdot 10^5$	$\varrho_1 \cdot 10^5$ beob.	$-B_{12}$ ber.	$\varrho_1 \cdot 10^5$ ber. für $B_{12} = -6{\cdot}2$	Δ Prozent	
10	130·5	58·4	64·43	7·69	63·15	− 2·0	$p_0 = 127{\cdot}3$ mm
20	133·9	59·82	71·85	6·88	70·50	− 1·9	
30	137·0	61·25	79·25	6·21	79·35	+ 0·13	
40	140·7	62·95	86·93	5·65	89·70	+ 0·89	ϱ_{0_1} (für $P = p_0$)
50	144·3	64·55	95·25	5·27	103·90	+ 0·91	$= 56{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$

B_{12} (Mittel) $= -6{\cdot}2$ $\quad a_{12} = 5{\cdot}17 \cdot 10^6$ $\quad b_{12} = 56{\cdot}5$

Tabelle 3. $CS_2 - H_2$ bei 273·2° (Eucken und Bresler).

P at	p_P korr. mm	$\varrho_{0_1} \cdot 10^5$ korr.[1]	$\varrho_1 \cdot 10^5$ beob.	$-B_{12}$ ber.	$\varrho_1 \cdot 10^5$ ber. für $B_{12} = -35$	Δ Prozent	
10	129·0	57·68	59·85	42·4	59·5	− 0·59	$p_0 = 127{\cdot}3$ mm
30	132·5	59·22	65·50	37·4	65·2	− 0·46	
40	134·4	60·04	68·40	35·7	68·2	− 0·29	
60	137·5	61·45	74·13	33·8	74·6	+ 0·63	ϱ_{0_1} (für $P = p_0$)
80	140·6	62·90	81·13	33·9	82·6	+ 1·81	$= 56{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$

B_{12} (Mittel) $= -35$ $\quad a_{12} = 2{\cdot}64 \cdot 10^6$ $\quad b_{12} = 47{\cdot}5$

Tabelle 4. $H_2O - CO_2$ bei 323° (Pollitzer und Strebel).

P at	p_P mm	$\varrho_{0_1} \cdot 10^6$	$\varrho_1 \cdot 10^6$ beob.	$-B_{12}$ ber.	$\varrho_1 \cdot 10^6$ ber. für $B_{12} = -4{\cdot}5$	Δ Prozent	
40	95·0	84·8	145	5·48	129	− 11·8	$p_0 = 92{\cdot}51$ mm
50	95·7	85·4	172	4·93	158	− 8·1	
60	96·4	86·0	211	4·50	210	± 0·0	
70	96·9	86·5	259	4·01	343	+ 28·8	ϱ_{0_1} (für $P = p_0$) $= 82{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$

B_{12} (Mittel) $= -4{\cdot}5$ $\quad a_{12} = 6{\cdot}20 \cdot 10^6$ $\quad b_{12} = 36{\cdot}2$

[1]) Unter Berücksichtigung von Gleichung (4).

Tabelle 5. $H_2O - CO_2$ bei 343·2° (POLLITZER und STREBEL).

P at	p_P mm	$\varrho_{0_1} \cdot 10^6$	$\varrho_1 \cdot 10^6$ beob.	$-B_{12}$ ber.	$\varrho_1 \cdot 10^6$ ber. für $B_{12} = -4·75$	Δ Prozent	
30	238·1	200·3	279	5·64	259	− 7·17	$p_0 = 233·7$ mm
40	239·6	201·5	320	5·35	300	− 6·25	
50	241·1	202·8	371	5·01	356	− 4·05	
60	242·6	204·0	434	4·72	442	+ 0·68	ϱ_{0_1} (für $P = p_0$) $= 196·5 \cdot 10^{-6}$

B_{12} (Mittel) $= -4·75$ $a_{12} = 6·90 \cdot 10^6$ $b_{12} = 36·2$

Tabelle 6. $N_2 - H_2$ bei 74° (Ges. f. Lindes Eismaschinen)[1].

P at	p_P Atm.	$\varrho_{0_1} \cdot 10^4$	$\varrho_1 \cdot 10^4$ beob.	$-B_{12}$ ber.	$\varrho_1 \cdot 10^4$ ber. für $B_{12} = -29·1$	Δ Prozent	
40	0·83	40·00	71·5	32·2	66·5	− 7·05	$p_0 = 0·663$ Atm.
50	0·87	42·40	92·35	31·1	86·2	− 6·66	
60	0·93	44·91	117·70	29·7	114·0	− 0·31	
70	0·98	47·63	148·40	28·2	160·0	+ 7·5	
80	10·4	50·60	185·80	26·8	210·0	+ 13·0	ϱ_{0_1} (für $P = p_0$)
90	1·10	53·68	250·50	26·4	293·0	+ 17·0	$= 31·71 \cdot 10^{-4}$

B_{12} (Mittel) $= -29·1$ $a_{12} = 0·553 \cdot 10^6$ $b_{12} = 32·8$

rechnet, findet man, dass dieselbe im allgemeinen keineswegs konstant ist, sondern mit wachsender Dichte zunächst nicht unerheblich abzunehmen pflegt[2]). Es ist daher nicht verwunderlich, dass, wie die voranstehenden Tabellen zeigen, auch die Grösse a_{12} mit steigendem Druck abnimmt, und zwar ist anscheinend die Grössenordnung der Druckabhängigkeit der Grösse a_{12} die gleiche, wie die der Grösse a bei Einkomponentensystemen, wenn sich auch wegen der Spärlichkeit des zur Zeit vorliegenden Zahlenmaterials über diesen Punkt noch nichts Endgültiges aussagen lässt.

Zum Schluss ist es von Interesse zu prüfen, in welchem Verhältnis die für die Grösse a_{12} erhaltenen Werte zu denen der a-Werte der einzelnen Komponenten stehen. Es liegt nahe, den [wohl zuerst von BERTHELOT[3]) angegebenen] Ansatz:

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} \tag{11}$$

zu verwenden, nach dem man die Molekularkraft zwischen zwei Molekeln (ähnlich wie das COULOMBsche Gesetz) ganz allgemein als das Produkt zweier Faktoren auffasst, die für die einzelnen Molekülarten charakteristisch sind. Bei Gültigkeit der Beziehung (11) würde daher

[1]) Vgl. POLLITZER und STREBEL, loc. cit., S. 769. [2]) Vgl. hierzu etwa REINGANUM, Diss. Göttingen 1899. MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik. 11. Aufl. Bd. III, 1, S. 284. 1926. [3]) BERTHELOT, C. r. **126**, 1703. 1898.

die Annahme spezifischer Wirkungen, die auf eine Verschiedenartigkeit der von den einzelnen Molekülarten ausgehenden Kräfte hindeuten würde, auszuschliessen sein.

Eine Prüfung von Gleichung (11) an Hand der von uns berechneten Daten ist nun insofern vorläufig mit einer relativ grossen Unsicherheit verknüpft, weil sämtliche in ihr auftretenden Grössen sich sowohl mit dem Druck, ganz besonders aber mit der Temperatur zu ändern pflegen und eine exakte Reduktion der a_1- und a_2-Werte auf die Versuchstemperatur 0° und den mittleren Versuchsdruck der Grösse a_{12} zur Zeit noch nicht möglich ist. Wir verzichteten vorläufig vollständig auf die Berücksichtigung der Druckabhängigkeit, da a_1 bzw. a_2 in der üblichen Weise aus den kritischen Daten berechnet wurde und daher für die kritischen Drucke gilt (a_k), die grössenordnungsmässig in der Nähe unserer mittleren Versuchsdrucke liegen. Die Temperaturabhängigkeit der a-Werte wurde in Ermangelung exakter Beziehungen nach D. Berthelot durch den Ansatz:

$$a \sim \frac{1}{T} \quad \text{bzw.} \quad \frac{a_k}{a_{273}} = \frac{273}{T_k}$$

berücksichtigt, nur beim Wasserstoff, bei dem der voranstehende Ansatz sich recht schlecht bewährt, wurde nach Eucken und Bartels[1]) $a \sim \frac{1}{T^{1/3}}$ gesetzt. Man gelangt auf diese Weise zu folgender Gegenüberstellung (Tabelle 7):

Tabelle 7. Vergleich der experimentell ermittelten mit den nach Gleichung (11) berechneten a_{12}-Werten.

T	System	$a_k \cdot 10^{-6}$	$a_T \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{a_{k1}\, a_{k2}} \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{a_1\, a_2} \cdot 10^{-6}$ bei T°	$a_{12} \cdot 10^{-6}$ bei T°
273	CS_2 CO_2	11·6 3·6	23·2 4·0	6·45	9·65	9·68
273	CS_2 N_2	11·6 1·345	23·2 0·621	3·95	3·8	5·17
273	CS_2 H_2	11·6 0·244	23·2 0·12	1·67	1·67	2·64
323·2	H_2O CO_2	5·47 3·6	10·9 3·39	4·45	6·07	6·20
343.2	H_2O CO_2	5·47 3.6	10·2 3·18	4·45	5·70	6·90
74	N_2 H_2	1·345 0·244	2·3 0·186	0·575	0·655	0·553

[1]) Eucken und Bartels, Z. physikal. Chem. 98, 78. 1921.

Die Übereinstimmung der in den beiden letzten Spalten nebeneinanderstehenden Zahlen kann im grossen ganzen wohl als befriedigend bezeichnet werden, wenn man die zum Teil recht grosse Verschiedenheit der zu kombinierenden a-Werte, sowie die mit der Umrechnung der a-Werte auf die Versuchstemperatur verknüpfte Unsicherheit berücksichtigt; jedenfalls geben umgekehrt die von uns erhaltenen Ergebnisse keinen Anlass dazu, Gleichung (11) als unzutreffend zu bezeichnen; sollten Abweichungen von derselben vorhanden sein, was von vornherein keineswegs undenkbar ist, so müssen sie sich bei den bisher untersuchten Stoffen in relativ engen Grenzen halten.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass die Vermehrung der Sättigungsdampfdichte einer flüssigen Substanz durch eine zweite, in Gestalt eines hochkomprimierten Gases anwesende Substanz eine einfache Möglichkeit bietet, die VAN DER WAALSsche Konstante a_{12} der gegenseitigen Molekularattraktion verhältnismässig exakt zu berechnen.

2. Mittels einer interferometrischen Methode wird die Sättigungsdichte des Schwefelkohlenstoffs bei Anwesenheit einiger hochgespannter Gase (CO_2, N_2, H_2) gemessen.

3. Die a_{12}-Werte werden aus Ergebnissen der eigenen Messungen und den einiger anderer Autoren berechnet.

4. Es ergibt sich, dass die BERTHELOTsche Beziehung (11) für den Zusammenhang zwischen der Konstanten a_{12} der gegenseitigen Molekularattraktion und den VAN DER WAALSschen Konstanten a_1 bzw. a_2 der einzelnen Gase annähernd erfüllt ist.

Breslau, Physikal.-Chem. Institut der Technischen Hochschule.
März 1928.

Über die spezifischen Wärmen einiger fester Körper bei tiefen Temperaturen.

Von

K. Clusius und P. Harteck.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 3. 28.)

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Messungen der spezifischen Wärme von Gold, Zink, Gallium, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Zinksulfid, Ammoniumcarbaminat und Chlorsilber bis zu sehr tiefen Temperaturen. Die erhaltenen Ergebnisse sind zum Teil schon zur Berechnung der Integrationskonstanten der Dampfdruckgleichung einiger Metalle verwertet[1]) worden; eine eingehende Diskussion der Resultate — besonders im Hinblick auf das Wärmetheorem von Nernst — soll jedoch einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben, so dass wir uns hier im wesentlichen auf die Mitteilung der Versuchsergebnisse selbst beschränken möchten. Es sollte in einigen Fällen versucht werden, mit verhältnismässig kleinen Substanzmengen auszukommen; ferner musste eine Vereinfachung der Messmethodik bei sehr tiefen Temperaturen angestrebt werden, da infolge der grossen experimentellen Schwierigkeiten unterhalb von 17° abs. bisher nur wenige Beobachtungen vorliegen, die man Kammerlingh Onnes und Simon mit ihren Mitarbeitern verdankt, während eine möglichst umfassende Kenntnis des Verlaufes der spezifischen Wärmen gerade in diesem Temperaturbereich von grösstem Interesse ist.

Nach Simon und Lange[2]) ist es möglich, mit Hilfe von flüssigem bzw. festem Wasserstoff spezifische Wärmemessungen bis zu etwa 10° abs. in der Weise durchzuführen, dass das mit Substanz gefüllte und durch Hochvakuum isolierte Kalorimeter ausserdem mit flüssigem

---

[1]) P. Harteck, Z. physikal. Chem. **134**, 1. 1928. [2]) F. Simon und F. Lange, Z. Physik **15**, 312. 1923.

Wasserstoff beschickt und dann durch Abpumpen des Kondensats bis auf etwa 9° abs. abgekühlt wird; dabei dient die Tension des Wasserstoffs zur Temperaturbestimmung. Die Messung selbst erfolgt in der üblichen Weise durch Zufuhr einer bekannten elektrischen Energiemenge und Ermittlung der dadurch verursachten Temperaturerhöhung. Es lassen sich so Messungen zwischen 9° und 14°, eventuell sogar bis 20° abs. ausführen; die Menge des kondensierten Wasserstoffs muss natürlich bestimmt und durch eine Korrektur berücksichtigt werden.

Dieser Arbeitsweise haftet vor allem der Nachteil an, dass nur ein kleines Temperaturintervall bestrichen werden kann, da zur Messung bei höherenTemperaturen ein anderes Kalorimeter benutzt werden muss. Ausserdem ist die Messung eines Dampfdruckes zum mindesten unbequemer und umständlicher als eine elektrische Temperaturmessung, wenn gleichzeitig Gangbeobachtungen anzustellen sind; ganz abgesehen von der Notwendigkeit, eine genügende Menge sehr reinen Wasserstoffs für jede Versuchsreihe verwenden zu müssen. Im folgenden soll gezeigt werden, dass sich die übliche Methode der Messung spezifischer Wärmen bei geeigneter Versuchsanordnung auch bis auf das Gebiet unterhalb des Tripelpunkts des Wasserstoffs anwenden lässt; an die Messungen bei den tiefsten Temperaturen schliessen sich dann die bei höheren direkt an.

Es lag von vornherein der Gedanke nahe, das Kalorimeter und den Behälter für kondensierten Wasserstoff räumlich zu trennen: Das Kondensat befindet sich zweckmässig in einem durch Hochvakuum thermisch isolierten Behälter, in dem es unter vermindertem Druck verdampft; der Temperaturausgleich zwischen Messkörper und Behälter erfolgt durch eine Gasfüllung, die später weggepumpt werden kann, so dass dann der Körper seinerseits thermisch isoliert ist.

Der Behälter hat jedoch noch eine andere wichtige Funktion: er dient gewissermassen als Thermostat. Hat man nämlich den Versuchskörper auf die tiefste Temperatur abgekühlt, so steigt im allgemeinen schon während des Auspumpens des zum Temperaturausgleich verwendeten Gases die Temperatur des Versuchsmaterials sofort in die Höhe, zumal der Wärmeinhalt mit fallender Temperatur kleiner und die Wärmeleitfähigkeit des Kupferkabels immer grösser wird. Dieser Effekt lässt sich durch Verwendung eines dünneren Kabels und eines grösseren Versuchskörpers herunterdrücken; man kommt hier jedoch praktisch sehr rasch zu einer Grenze, die durch die angestrebte

Messgenauigkeit vorgeschrieben wird. Verschiedene Autoren[1]) haben diese Schwierigkeit durch Verwendung eines Bleiblocks, der am Kabel angebracht und selbst auf tiefe Temperatur abgekühlt ist, sehr vermindert, indem die einströmende Wärme zunächst diesem Pufferblock zufliesst. Bei sehr tiefen Temperaturen fällt aber auch die spezifische Wärme des Bleies so stark ab, dass man den Block sehr gross machen muss, um einigen Nutzen aus seiner Anwendung zu ziehen; dadurch erhält aber die gesamte Anordnung einen bei höheren Temperaturen unbequemen Wärmeballast.

Durch Verwendung des Doppelmantels fällt diese Schwierigkeit fort. Das Kabel hat mit dem Wasserstoffbehälter thermischen Kontakt, so dass alle zugeleitete Wärme durch die Verdampfungswärme des Kondensats kompensiert wird. Durch Regelung des Dampfdruckes ist jede beliebige Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Körper herzustellen; ferner kann auch während des Abpumpens des zum Ausgleichen benutzten Gases das Kabelende auf der tiefsten Temperatur gehalten werden, so dass die sonst sofort einsetzende Temperaturerhöhung des Versuchskörpers völlig unterbleibt. Bei dieser Versuchsanordnung ist man im Temperaturgebiet oberhalb von 20° abs. durch keinen Wärmeballast gestört, und die Gesamtwärmekapazität des Systems kann auf ein Minimum reduziert werden.

Die Apparatur.

Die praktische Durchführung des im voranstehenden beschriebenen Vorgangs wurde bei der Mehrzahl der Versuche in einer durch Fig. 1 verdeutlichten Apparatur vorgenommen. Der Messkörper K hängt in dem Innenraum des doppelwandigen Messinggefässes B, zu dem zwei dünne Neusilberrohre N_1 und N_2 hinabführen. Dabei ist N_1 mit dem Zwischenraum und N_2 mit dem Innenraum verbunden. Durch N_2 geht ferner das Kabel M[1]) hinab, das, ehe es zum Körper Zutritt erhält, durch eine mit Woodschem Metall gefüllte Vertiefung im Deckel D_1 läuft. Da die Legierung das Kabel allseitig umschliesst und selber mit dem verzinnten Metall von D_1 vollkommenen Wärmekontakt hat,

---

[1]) Vgl. z. B. A. Eucken, Vrhdlg. Physik. Ges. 18, 4. 1916. [2]) Es wurde aus vier seideisolierten Kupferdrähten von 0·1 mm Dicke und zwei lackierten Drähten von 0·04 mm Durchmesser durch Umwinden mit Zwirn verfertigt. Das Kabel kam dann in ein Paraffinbad von etwa 140°, wodurch Luft und Feuchtigkeitsreste völlig entfernt wurden; ein solches Kabel gab im Hochvakuum keine merklichen Gasmengen ab und isolierte vorzüglich.

ist ein guter Temperaturausgleich zwischen der Messlitze und dem Behälter B gewährleistet. Der Deckel D_1 wird nach dem Einsetzen des Versuchskörpers mit Woodschem Metall gasdicht verlötet. B selbst ist im unteren Teil mit Watte gefüllt, damit das Kondensat beim Abpumpen (besonders die feste Phase) eine grössere Oberfläche bietet; ferner ist aussen an B eine Heizwicklung angebracht, um bei höherer Temperatur zwischen K und B eine zum Messen günstige Temperaturdifferenz herzustellen. Diese Massregel erwies sich jedoch für die meisten Fälle als überflüssig, da im allgemeinen ein stetiger aufwärts gerichteter Temperaturgang von geeigneter Grösse sich ohne jedes Zutun einzustellen pflegte. Das Ganze wird von einem Behälter A aus Messing umschlossen, der mit einem Neusilberrohr N verbunden ist. N_1 und N_2 sind ferner durch einen kleinen Bleiblock Pb von etwa 50 g durchgeführt, der sich nur mit grosser Reibung in N verschieben lässt. Er hat die Aufgabe, von oben einströmende Wärme abzufangen und sie nach Möglichkeit nach aussen an das umgebende Kältebad abzugeben.

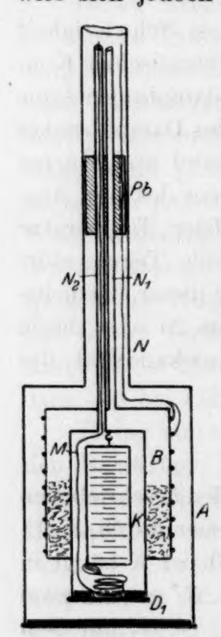


Fig. 1. Schema der Metallapparatur.

Die eben beschriebene Ausführungsform wurde zuletzt benutzt; zunächst fehlten der Bleiblock und die Watte im Behälter B. Infolgedessen sind die erhaltenen Ergebnisse hinsichtlich der Tiefe der erreichten Temperatur nicht einheitlich, was bei Beurteilung der später mitgeteilten Versuchsergebnisse zu berücksichtigen ist. Ausser einigen kleinen Änderungen wurde noch eine Ausführungsform in Glas erprobt, die hier auch kurz mitgeteilt sei. Fig. 2 gibt eine Vorstellung dieser Anordnung, die wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Materials gute Ergebnisse versprach. Man erkennt den Glaszylinder A und den doppelwandigen Zylinder B, die den ebenso bezeichneten Behältern von Fig. 1 entsprechen. Der Körper K hängt an einem dünnen Faden innerhalb

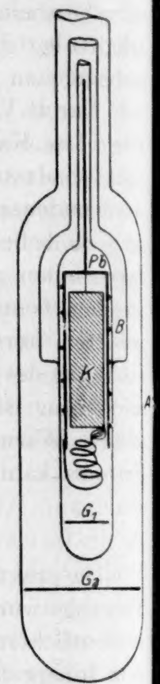


Fig. 2. Schema der Glasapparatur.

eines dünnen Bleimantels *Pb*, der eine gleichmässige Aussentemperatur sichert und seinerseits am Kabel hängt. Um jede schädliche Einstrahlung von aussen abzuschirmen, ist *A* versilbert und *B* verkupfert. Nach dem Zusammenbau werden beide Gefässe zugeschmolzen, wobei zwei Glimmerscheiben G_1 und G_2 eine zu grosse Erhitzung des empfindlichen Versuchskörpers verhüten.

Die mit der Metallapparatur erreichten und am Körper gemessenen Temperaturen betragen etwa 11·5° abs. Mit der Glasapparatur wurden nur zwei Versuchsreihen angestellt, bei denen wir etwa bis 9·7° abs. hinab gelangten. Es besteht jedoch kein Zweifel, dass bei geeigneter Umgestaltung sich auch mit der viel bequemeren Metallapparatur Temperaturen von 10° abs. erreichen lassen; Versuche in dieser Richtung sind von dem einen von uns in Vorbereitung. Die untere Anwendungsgrenze der Methode ist — abgesehen von der Leistungsfähigkeit der benutzten Pumpenanordnung — fast ausschliesslich durch die Wärmezufuhr des Kupferkabels bestimmt, der gegenüber die übrigen Faktoren stark zurücktreten.

Arbeitsweise.

Die gesamte Anordnung war in einem Nernstschen[1]) Wasserstoffverflüssiger eingebaut und erforderte für eine Messreihe meist nur eine Bombe Wasserstoff[2]), die bei einem Anfangsdruck von 200 Atm. auf etwa 80 Atm. abgeblasen wurde. Die schematische Fig. 3

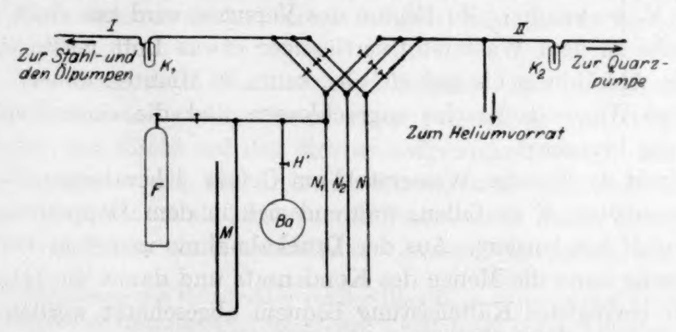


Fig. 3. Versuchsanordnung (schematisch).

[1]) Nernst, Z. Elektrochem. **17**, 735. 1911. [2]) Der (elektrolytisch hergestellte) Wasserstoff wurde von der Firma von Heyden, Radebeul bei Dresden, geliefert; wir möchten derselben für ihr liebenswürdiges Entgegenkommen, welches sie uns durch die Auswahl von Bomben möglichst reinen Inhaltes bewies, auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

gewährt einen Überblick über die Versuchsanordnung, wobei jedoch verschiedene Hilfseinrichtungen fortgelassen sind.

Die Röhren N_1, N_2 und N stehen mit einem System von Hähnen in der aus der Figur ersichtlichen Weise so in Verbindung, dass die Rohre beliebig an die Leitung I oder II angeschlossen werden können. Leitung I führt über ein Ausfrierrohr K zu einer Stahlpumpe nach Gaede, der eine Pfeiffersche Ölpumpe von grosser Saugleistung vorgeschaltet ist; diese Ölpumpe kann in ihrer Wirksamkeit durch eine vorgelegte Kapselpumpe noch unterstützt werden. Die gläsernen Leitungen sind etwa 18 mm weit gewählt und die Hähne 5 mm weit gebohrt, um die Leistung der Pumpen möglichst gut auszunutzen. Leitung II setzt sich in ganz entsprechender Weise über ein Ausfrierrohr K_2 zu einer Quarzpumpe von Hanff & Buest fort, die auf einen vorher von ihr selbst evakuierten Glasballon arbeitet; seitlich geht hier ein Rohr ab, das zu einem Vorratsballon mit Helium und einer Reinigungsvorrichtung für dieses Gas führt. Das Rohr N_1 ist ausserdem noch mit einer Wasserstoffvorratsflasche F von 40 Liter Inhalt, einem Quecksilbermanometer M, das Drucke bis 4 Atm. abzulesen gestattet, und einem Kolben Ba von etwa 3 Liter Inhalt verbunden.

Zunächst wird der Innenraum von B (Fig. 1) um den Körper K durch N_2 mit Helium (etwa 2 bis 3 mm Druck) gefüllt, desgleichen der Raum zwischen A und B. Der Ballon Ba ist evakuiert, und die Vorratsflasche F, in der sich Wasserstoff mit 2 Atm. Druck befindet, ist mit N_1 verbunden. Zu Beginn des Versuchs wird aus einer Pressluftbombe in dem Wasserstoffverflüssiger etwas Luft verflüssigt, so dass die Abkühlung bis auf 80° abs. kaum 10 Minuten dauert. Dann wird eine Wasserstofflasche angeschlossen und die eigentliche Verflüssigung begonnen.

Sobald der flüssige Wasserstoff am Gefäss A herabrinnt, beginnt das Manometer M zu fallen, während sich in dem Doppelmantel B Wasserstoff kondensiert. Aus der Druckabnahme und dem Volumen der Flasche kann die Menge des Kondensats und damit die beim Abpumpen verfügbare Kälteleistung bequem abgeschätzt werden. Die Kondensationsdauer wird dabei durch Abpumpen des im äusseren Dewargefäss befindlichen Wasserstoffs sehr abgekürzt.

Ist genügend Kondensat im Doppelmantel vorhanden, so wird F zugesperrt und das Helium zwischen A und B fortgepumpt; nun darf der in B befindliche Wasserstoff abgesaugt werden. Die tiefste Temperatur erreicht man je nach der Wärmekapazität in etwa 2 bis 3 Mi-

nuten. Während die Pumpe noch an B arbeitet, muss jetzt der Innenraum um den Körper entleert werden, und die Messung kann beginnen, nachdem die Pumpe von B abgeschaltet und durch geeignete Stellung des Hahnes H' ein brauchbarer Temperaturgang des Versuchskörpers einreguliert ist. Sobald nach Ausführung einer Reihe von Einzelversuchen eine Temperatur von etwa 20° abs. erreicht ist, kann man meistens in den Innenraum von B wieder etwas Helium einlassen, den Wasserstoff nochmals abpumpen und so direkt eine zweite Messreihe anschliessen.

Der Reinigung des Heliums muss besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden, denn die geringste Beimischung eines schwerer flüchtigen Gases (auch Wasserstoff) lässt sich durch Pumpen nicht entfernen und verdirbt das Vakuum. Das uns zur Verfügung stehende Rohgas enthielt weder Wasserstoff noch Neon; wir reinigten es also in einfacher Weise durch Absorptionskohle, mit der es mindestens 4 Tage in Berührung blieb. Das Rohr mit der Kohle befand sich die ganze Zeit über in flüssiger Luft. Ein Taschenspektroskop zeigte dann in der Glimmentladung nur die Heliumlinien.

Zur Prüfung der Güte des Vakuums diente ein Funkeninduktor von 40 mm Schlagweite, der an ein Entladerohr mit Aluminiumelektroden von 60 mm Abstand angeschlossen war. Nur wenn dieses Rohr auch nach längerer Belastung völlig frei von Entladungen blieb, war das Vakuum ausreichend. Ferner durften die Metallgefässe, wenn sie 24 Stunden evakuiert stehen blieben, keine merklichen Gasmengen abgeben.

Die Heizung des Messkörpers geschah durch einen Konstantandraht (etwa 600 Ohm) von etwa 1 m Länge und 0·03 mm Durchmesser, der direkt auf den Körper aufgewickelt war[1]). Die zugeführte Energie wurde aus Heizzeit, Stromstärke und dem Heizwiderstand ermittelt. Dabei konnte die Stromstärke durch Kompensationsmessung gegen ein Normalelement dauernd überprüft werden;

[1]) Die Anordnung des Heizdrahtes auf der Oberfläche ist prinzipiell nicht frei von Bedenken, da sie stets die Möglichkeit einer Überhitzung bietet. Offenbar fällt dieser Nachteil bei gegebener Heizleistung pro Gewichtseinheit und gegebener Wärmeleitfähigkeit um so weniger ins Gewicht, je kleiner der Versuchskörper selbst ist, da dann das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen wächst. Diese günstigen Verhältnisse lagen hier vor, da die Versuchskörper nur 12 mm Durchmesser und 40 mm Länge aufwiesen. Der Heizdraht selbst lag stets in einer spiralförmigen Nut; eine geringe Überhitzung wurde nur beim Ammoniumcarbaminat und Gallium oberhalb 150°, beim Chlorsilber allerdings schon oberhalb 50° bemerkt.

als Nullinstrument diente ein empfindliches Türmcheninstrument der Firma Siemens & Halske. Durch ein geeignet gewähltes System parallelgeschalteter Schiebewiderstände war es ein leichtes, die Nullstellung des Zeigers beizubehalten. Da die verwendete Konstantansorte auch bis zu den tiefsten Temperaturen nur eine geringe Widerstandsänderung zeigte (zwischen 300° und 10° abs. etwa $1^1/_2$%), war während einer jeden Heizung auch nur eine sehr geringfügige Nachregulierung des Heizstromes notwendig. Der Widerstand konnte durch Betätigung einer Wippe mit der später erwähnten Messbrücke auf 0·1 ‰ genau gemessen werden. Als Heizbatterie dienten Akkumulatoren grosser Kapazität, denen nur für die Messzwecke Strom entnommen wurde. Die Heizstromstärke lag je nach der Wärmekapazität zwischen 15 und 40 Milliampère.

Zur Zeitmessung stand eine Stoppuhr mit $^1/_{50}$ Sekundenteilung zur Verfügung, die von Zeit zu Zeit mit einer guten Taschenuhr verglichen wurde. Der Heizstromkreis, der dazugehörige Kompensationsstromkreis und die Uhr konnten durch eine Schaltvorrichtung automatisch gleichzeitig betätigt werden[1]); da so die persönliche Zeit des Beobachters vermieden wird, gewinnt die Energiemessung sehr an Genauigkeit. Für kleine Heizzeiten (5 bis 10 Sekunden) ist die Unsicherheit der Energiemessung etwa auf 0·3%, für grössere (50 bis 100 Sekunden) etwa auf 0·3 ‰ anzusetzen.

Die Temperaturdifferenz zwischen dem Körper und dem umgebenden Mantel wurde durch ein Kupfer-Konstantanthermoelement (0·04 mm Durchmesser) überprüft. Zur Temperaturmessung selbst kam allein das Bleiwiderstandsthermometer in Frage, dessen Brauchbarkeit durch zahlreiche Arbeiten erwiesen ist. Zur Widerstandsbestimmung diente eine Dekadenbrücke von O. Wolff; der Widerstand der Zuleitungsdrähte wurde in bekannter Weise berücksichtigt. Als Nullinstrument für die Anordnung kam eines der kleinen, schnell schwingenden Spiegelgalvanometer von Siemens & Halske von hoher Spannungsempfindlichkeit mit Fernrohrablesung zur Anwendung.

Der Bleidraht wurde vom Messkörper durch eine Lage dünnsten Seidenpapiers getrennt und in bekannter Weise durch einen dünnen Lacküberzug mit der Unterlage in thermischen Kontakt gebracht. Nach dem Trocknen der Lackierung geschah das Altern des Wider-

[1]) Eine nähere Beschreibung dieser Vorrichtung, die auch für andere Zwecke mit Vorteil Verwendung findet, steht im Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VIII, Kap. 3.

standsthermometers durch 6 bis 8stündiges Erhitzen des Messkörpers auf 120° bis 150° C. Es wurde mittels eines Sauerstoffdampfdruckthermometers im Gebiete der flüssigen Luft, ferner beim Siedepunkt und dem Tripelpunkt des Wasserstoffs geeicht; dabei leistete das erwähnte Thermoelement vortreffliche Dienste, um den eingetretenen Temperaturausgleich festzustellen. Die Änderung des Nullwiderstands durch die Abkühlung war stets zu vernachlässigen, sie betrug im Höchstfalle gegen 0·2 °/₀₀; der Nullwiderstand wies eine Grösse von 230 bis 250 Ohm auf. Die Berechnung der Temperaturen aus den gemessenen Widerständen lehnte sich an die von HENNING[1]) für Temperaturen über 80° abs. und die von EUCKEN und SCHWERS[2]) für die tiefen Temperaturen angegebene Widerstandskurve an; für die tiefsten Punkte dienten ausserdem noch einige Werte, die KAMMERLINGH ONNES mit TUYN[3]) für die Bleiisotopen ermittelt hat. Mit diesen Messungen waren unsere Eichpunkte bei festem Wasserstoff sehr gut vereinbar[4]).

Der α-Wert[5]) des Bleidrahtes war sehr klein, er betrug etwa $4 \cdot 10^{-4}$; zum Teil erhielten wir auch negative α-Werte von derselben Grössenordnung, was durch grössere Reinheit des uns zur Verfügung stehenden Bleidrahtes gegenüber dem Material älterer Arbeiten zwanglos erklärt wird[6]).

Der prozentuale Fehler, sowohl der absoluten Temperaturen, als auch der Temperaturdifferenzen, dürfte bei den tiefsten Punkten etwa 1% betragen, oberhalb 60° abs. ist er geringer.

Für die tiefsten Temperaturen betrug die Gangextrapolation 8%, bei 20° abs. etwa 3% und war ab 40° abs. kleiner als 1%; sie kann als auf etwa 10% sicher geschätzt werden, so dass der dadurch bedingte Fehler bei den tiefsten Temperaturen etwa 0·8 bis 0·3% aus-

---

[1]) HENNING, Tabellen, LANDOLT-BÖRNSTEIN. [2]) EUCKEN und SCHWERS, Vrhdlg. Physikal. Ges. **15**, 581. 1913. [3]) KAMMERLINGH ONNES und TUYN, Comm. 160b. [4]) Die Ergebnisse dieser Eichungen, zusammen mit neueren Messungen, die der eine von uns inzwischen angestellt hat und die zu einer neuen Widerstandstabelle für reinen Bleidraht geführt haben, werden in einer demnächst in der Z. Instrumentenkunde zu veröffentlichenden Arbeit mitgeteilt werden. Hier sei nur bemerkt, dass die Abweichung gegen die von EUCKEN und SCHWERS benutzte Tabelle recht geringfügig ist. [5]) W. NERNST, Ann. Phys. **36**, 404. 1911. [6]) Die inzwischen von K. ONNES und TUYN (Comm. Suppl. Nr. 58, S. 22) veröffentlichten Messungen zwischen 7° und 20° abs., welche sich auf einen sehr reinen Bleidraht beziehen, sind durch geeignete Wahl der α-Werte mit der von uns benutzten Widerstandskurve völlig zur Deckung zu bringen.

macht. Die Temperaturerhöhung betrug für die tiefen Temperaturen 2° bis 3°, späterhin 4° bis 5°.

Zur Berechnung der Wärmekapazität der Substanz musste der Wärmeinhalt des Lackes und des Bleidrahtes berücksichtigt werden. Hier wurden die von EUCKEN und SCHWERS[1]) ermittelten Werte verwendet, nachdem die Werte für den Lack durch eine besondere Messreihe bestätigt wurden. Diese Korrektur betrug bei 12° abs. 6% bis 8%, bei 20° abs. 3% bis 4%, bei flüssiger Luft nur noch etwa 1% der ermittelten Wärmekapazität.

Der Gesamtfehler der Messungen ist somit bei den tiefsten Temperaturen auf etwa 1·5%, bei flüssigem Wasserstoff auf etwa 0·7% zu veranschlagen. Freilich lässt diese Abschätzung über die wirklich erreichte Genauigkeit keine bindenden Schlüsse zu; eine ganze Reihe von Faktoren, besonders Gasadsorptionen[2]), die zur Verfälschung der Gänge führen können, und bei höheren Temperaturen auch Strahlungseinflüsse sind einer quantitativen Ermittlung nicht zugänglich. Es sei daher angegeben, dass in dem Gebiet der flüssigen Luft die Messungen auf etwa 0·2%, im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs auf etwa 1% reproduzierbar waren.

Versuchsmaterialien.

120 g Feingold der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt wurden in einem Rohr aus durchsichtigem Quarz im Knallgasgebläse geschmolzen und erstarren gelassen. Aus dem so erhaltenen Block wurde ein Zylinder von den oben angegebenen Dimensionen abgedreht, dessen Gewicht 66·375 g, entsprechend 0·3365 Molen, betrug.

Zink (Kahlbaum) wurde im Quarzrohr geschmolzen und erstarren gelassen. Der zur Messung herausgearbeitete Zylinder wog 31·504 g, gleich 0·4818 Molen.

Für die Beschaffung des Galliums sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet; das Material wurde uns von der Firma A. Hilger, London, geliefert. Es standen nur 6·598 g (0·0944 Mole) zur Verfügung, die sich in einem kleinen Kupferzylinder befanden, dessen Wärmekapazität durch Rechnung ermittelt und dann durch eine gesonderte Leergefässmessung bestätigt wurde.

Zinkoxyd und Kupferoxyd (Kahlbaum) wurden in Pulverform unter 3000 Atm. zu Tabletten gepresst und diese dann in eine

[1]) EUCKEN und SCHWERS, loc. cit. [2]) Bei den tiefsten Temperaturen — etwa 10° abs. — macht sich bisweilen sogar die Adsorption des Heliums geltend.

Kupferhülse von bekannter Wärmekapazität mit passendem Deckel saugend eingeschoben. Nachdem der geringe Zwischenraum dann noch zum besseren Temperaturausgleich mit Helium gefüllt war, wurden die Büchsen verlötet und bewickelt; diese Substanzen leiten die Wärme vorzüglich, so dass besonders bei tiefen Temperaturen keine Überhitzung merklich war.

Das Ammoniumcarbaminat stellten wir uns selbst her, indem wir trockene Kohlensäure und trockenen Ammoniak in ein weites schräg aufwärts gerichtetes Glasrohr einleiteten. Der Zutritt von Feuchtigkeit wurde sorgfältig verhindert, das Salz sofort zu Tabletten gepresst und in eine der Kupferhülsen eingelötet.

Chlorsilber wurde hergestellt durch Eingiessen von in reiner Salpetersäure gelöstem Feinsilber in verdünnte reine Salzsäure. Nach etwa zehnmaligem sorgfältigem Auswaschen mit destilliertem Wasser brachten wir das Präparat im Dunkeln zum Trocknen. Das so erhaltene Pulver wurde dann in einem passenden Glasrohr eingeschmolzen, erstarren gelassen und schliesslich auf der Drehbank in die gewünschte Form gebracht, was bei der hornartigen Beschaffenheit der Substanz keine Schwierigkeiten bietet. Der Stab wog 23·556 g, entsprechend 0·1644 Molen.

Für die Messung des Zinksulfids stand ein schöner Zinkblendekrystall zur Verfügung, aus dem ein quaderförmiges Stück (12 × 12 × 30 mm) herausgeschnitten war[1]). Das Material zeigte schwach gelbliche Farbe und an einer Stelle eine rötliche Einsprengung; es war völlig (auch in der Längsrichtung) durchsichtig. Der Stab wog 17·937 g (0·1842 Mole).

Ergebnisse.

Im folgenden sind für Gold, Zink, Chlorsilber und Zinksulfid die gemessenen durchschnittlichen Atomwärmen (halben Molwärmen) angegeben, für Ammoniumcarbaminat die Molwärme. Für Kupferoxyd, Zinkoxyd und Gallium sind interpolierte Werte eingetragen. Die Korrektur von C_p auf C_v wurde, soweit sie überhaupt durchgeführt ist, mittels der angenähert richtigen Beziehung:

$$C_p - C_v = A \cdot C_p^2 T$$

vorgenommen.

[1]) Es handelt sich um den gleichen Versuchskörper, an dem von Eucken und Kuhn das Wärmeleitvermögen gemessen war.

Tabelle 1. Gold ($A = 2{\cdot}09 \cdot 10^{-5}$).

$T_{abs.}$	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\beta\nu$
14·96	0·357		—	163
15·29	0·397		—	162
15·43	0·398		—	162
15·73	0·431		—	160
17·65	0·559		—	163
18·02	0·584		—	164
20.33	0·782		—	166
21.7	0·902		—	167
24·9	1·252	1·251	0·001	167
32·5	2.004	2·001	0·003	172
35·7	2·321	2·317	0·004	172
44·0	3·042	3·035	0·007	174
51·1	3·578	3·564	0·014	174
63·6	4·166	4·143	0·023	178
72·7	4·455	4·425	0·030	183
82·5	4·745	4·706	0·039	184
94·5	4·980	4·931	0·049	186
105·0	5·183	5·124	0·059	186
147·5	5·670	5·571	0·099	(172)
176·5	5.831	5·706	0·125	(166)
212·5	5·917	5·762	0·155	(174)

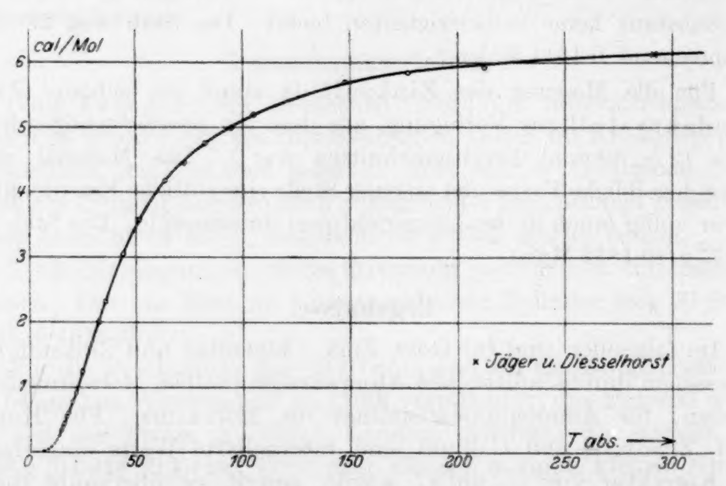


Fig. 4. Atomwärme C_p von Gold.

Die Messungsergebnisse für **Gold** sind in Tabelle 1 und Fig. 4 dargestellt. Wahre spezifische Wärmen sind bei tiefen Temperaturen für dieses Metall von anderen Autoren unseres Wissens noch nicht gemessen worden; lediglich einige mittlere spezifische Wärmen ver-

dankt man DEWAR[1]), sowie RICHARDS und JAKSON[2]). Die von uns ermittelten Werte münden gut in die von JÄGER und DIESSELHORST[3]) für 18° C angegebene Molwärme 6·15 ein. Aus den in der Tabelle angegebenen Werten geht offenbar hervor, dass sich der Verlauf der spezifischen Wärmen des Goldes durch eine einfache DEBYE-Funktion nicht wiedergeben lässt. Dieser Befund ist um so bemerkenswerter, als dieses Metall regulär krystallisiert. Während die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme beim Kupfer durch eine DEBYE-Funktion einigermassen gut dargestellt wird, zeigen bereits beim Silber — soweit die bisherigen (älteren) Beobachtungsdaten[4]) Schlüsse zulassen — die θ-Werte einen deutlichen Gang, der sich augenscheinlich beim Gold noch vergrössert. Er beträgt bei Kupfer etwa 3% bis 4%, bei Silber etwa 6% bis 7% und bei Gold 10% bis 12%. Eine Erklärung für dieses eigentümliche Verhalten kann vorerst nicht gegeben werden.

Durch Tabelle 2 und 3 und Fig. 5 werden die Ergebnisse für Zink veranschaulicht. Die Abweichungen der Werte anderer Beobachter[5]), die bei tieferen Temperaturen hervortreten, dürften durch Ungenauigkeiten der älteren Messungen zu erklären sein. Unterhalb von 20° abs. wurde

Tabelle 2. Zink. T^3-Gesetz von DEBYE. $C_p \sim C_v = aT^3$; $a = 5{\cdot}345 \cdot 10^{-5}$.

Versuchsreihe	$T_{abs.}$	$\beta\nu$	$\frac{\beta\nu}{T}$	$C_{p\,beob.}$	$C_{p\,ber.}$
II	12·48	205	16·42	$0{\cdot}105_0$	$0{\cdot}104_0$
I	12·95	207	15·83	$0{\cdot}114_0$	$0{\cdot}116_1$
II	13.35	205	15·38	$0{\cdot}128_4$	$0{\cdot}127_2$
II	14·21	207	14·42	$0{\cdot}149_4$	$0{\cdot}153_3$
I	14·45	204	14·20	$0{\cdot}164_5$	$0{\cdot}161_3$
I	14·70	207	13·94	$0{\cdot}168_0$	$0{\cdot}169_8$
II	15·20	205	13·49	$0{\cdot}188_0$	$0{\cdot}187_7$
II	16·15	204	12·70	$0{\cdot}229_0$	$0{\cdot}225_1$
I	16·40	206	12·50	$0{\cdot}232_8$	$0{\cdot}235_7$
II	16·74	205	12·25	$0{\cdot}253_5$	$0{\cdot}250_7$
I	17·73	206	11·58	$0{\cdot}293_0$	$0{\cdot}297_9$
I	18·39	204	11·15	$0{\cdot}341_5$	$0{\cdot}332_4$
II	18·58	205	11·03	$0{\cdot}344_4$	$0{\cdot}342_8$
I	20·09	206	10·20	$0{\cdot}421_0$	$0{\cdot}433_4$
II	20·15	206	10·18	$0{\cdot}425_5$	$0{\cdot}437_3$

[1]) DEWAR, Proc. Royal Soc., London 89, 158. 1913. [2]) RICHARDS und JAKSON, Z. physikal. Chem. 70, 414. 1910. [3]) JÄGER und DIESSELHORST, Abhdlg. Phys.-Techn. Reichsanstalt 3, 269. 1900. [4]) NERNST, Ann. Phys. 36, 432. 1911. GRIFFITHS, Proc. Royal Soc., London 90, 557. 1914. [5]) W. NERNST, Ann. Phys. 36, 412. 1911. E. H. und E. GRIFFITHS, Proc. Royal Soc., London A 90, 557. 1914. POLLITZER, Z. Elektrochem. 17, 5. 1911. MAGNUS, Ann. Phys. 31, 597. 1910. DRUCKER und BEHRENS, Z. physikal. Chem. 113, 79. 1924. JÄGER und DIESSELHORST, loc. cit.

Tabelle 3. **Zink.** ($A = 2{\cdot}68 \cdot 10^{-5}$).

$T_{abs.}$	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\beta\nu$
20·74	0·463		—	207
21·90	0·537		—	206
26·5	0·899		—	206
30·3	1·181	1·180	0·001	209
34·3	1·516	1·514	0·002	210
38·9	1·872	1·868	0·004	213
43·9	2·258	2·252	0·006	216
49·2	2·619	2·610	0·009	219
54·2	2·915	2·903	0·012	222
62·8	3·392	3·373	0·019	225
71·8	3·750	3·723	0·027	232
85·5	4·215	4·174	0·041	238
95·6	4·473	4·419	0·054	245
104·1	4·672	4·611	0·061	243
114·7	4·892	4·819	0·073	242
124·7	5·088	5·002	0·086	238
140·9	5·302	5·196	0·106	235
154·8	5·420	5·299	0·121	240
169·2	5·518	5·380	0·138	246
178·6	5·559	5·410	0·149	249
201·9	5·692	5·517	0·175	250

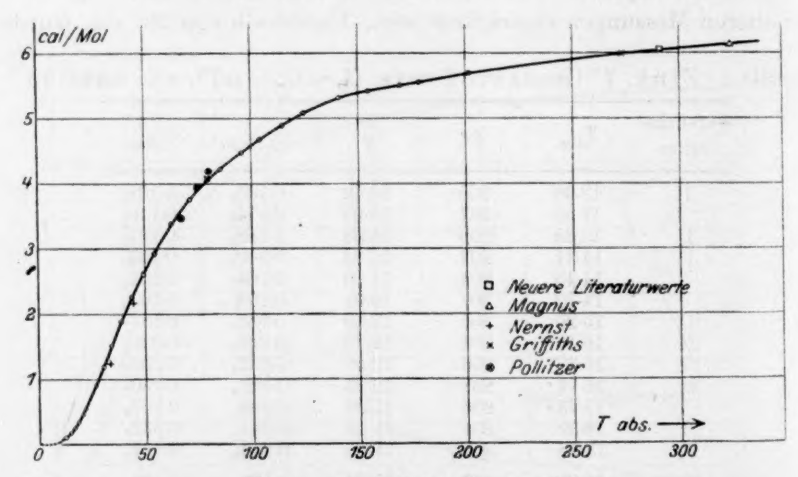


Fig. 5. Atomwärme C_p von Zink.

derselbe Körper mit zwei verschiedenen Wicklungen untersucht; beide Messreihen stimmen gut überein und sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Wie man sieht, wird das T^3-Gesetz von Debye für die Werte $\frac{\beta\nu}{T} > 11$ recht gut erfüllt. In diesem Temperaturgebiet beträgt der experimentell ermittelte θ-Wert etwa 205. Rechnet man dagegen aus den

elastischen Messungen von GRÜNEISEN und GOENS[1]) die charakteristische Temperatur für dieses Gebiet aus, so erhält man $\theta = 309$. Dieselbe auffallend grosse Diskrepanz zwischen der elastisch berechneten und direkt gemessenen Eigenfrequenz scheint in ganz entsprechender Weise beim Cadmium vorzuliegen[2]).

Tabelle 4. Gallium.

$T_{abs.}$	C_p	$T_{abs.}$	C_p
15	0·34	100	4·67
20	0·54	120	4·97
30	1·16	140	5·26
40	1·90	160	5·57
50	2·48	180	5·76
60	3·06	200	5·86
80	4·15		

Leider löste sich beim Abkühlen das Gallium teilweise von der Gefässwand, so dass verhältnismässig schlechter Wärmeausgleich eintrat. Dieser Umstand im Verein mit der durch die Attrappe bedingten grossen Korrektion, die bei 50° abs. etwa 40% betrug und bis 200° abs. auf 65% anstieg, bewirken eine ziemlich starke Streuung der Einzelwerte; in Tabelle 4 sind interpolierte Werte wiedergegeben. Für dieses Element liegen nur einige ältere Messungen der spezifischen Wärme bei Zimmertemperatur von BERTHELOT[3]) vor; derselbe Autor hat auch die Schmelzwärmen dieses Metalls gemessen. Während zwischen 50° und 150° abs. der Verlauf der spezifischen Wärme einen zwischen 220 und 230 liegenden θ-Wert ergibt, fällt die spezifische Wärme nach tieferen Temperaturen zu sehr viel langsamer ab, als diesem Wert entspricht (eine genaue Wiedergabe durch eine einfache DEBYE-Funktion war bei diesem höchstwahrscheinlich tetragonal krystallisierenden Metall von vornherein nicht zu erwarten).

Die Ergebnisse beim Ammoniumcarbaminat sind durch Tabelle 5 veranschaulicht. Bei tiefer Temperatur war der Wärmeausgleich genügend gut, obgleich besondere Vorsichtsmassregeln in dieser Hinsicht nicht vorgenommen waren. Oberhalb von 200° abs. war zwar die durch schlechteren Wärmeausgleich bedingte Streuung ein wenig

[1]) GRÜNEISEN und GOENS, Z. Physik 26, 235, 250. 1924. [2]) Eine eingehendere Besprechung dieser Abweichungen, die unserer Auffassung nach nicht (wie es GRÜNEISEN und GOENS tun) durch eine Dispersion der thermisch-elastischen Wellen gedeutet werden können, findet sich in einem von A. EUCKEN verfassten Artikel im WIENschen Handbuch der Experimentalphysik. Bd. VIII, Kap. 5. [3]) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. (5) 15, 242. 1878. C. r. 86, 786. 1878.

Tabelle 5. Molwärme des Ammoniumcarbaminats.

$T_{abs.}$	C_p	$T_{abs.}$	C_p
12·55	0·248	101·0	12·66
14·49	0·447	119·0	14·71
15·70	0·545	132·8	15·94
16·65	0·611	148·4	16·33
18·25	0·812	165·2	19·18
19·57	0·919	185·0	20·83
32·7	3·051	203·7	22·87
43·3	5·25	223·2	24·68
51·7	6·64	237·3	25·75
61·4	7·88	255·1	27·24
75·9	9·11	270·7	28·66
87·6	11·13	295·5	31·31

grösser, doch konnte die Richtigkeit der ersten Messreihe durch eine zweite zwischen — 70° und Zimmertemperatur bestätigt werden. SIMON[1]) hat für die Ammoniumhalogenide in der Nähe von — 30° C eine Umwandlung beschrieben, die für das Vorhandensein der Ammoniumgruppe typisch ist. Es handelt sich hier offenbar um eine intraradikale Umwandlung, die mit einer charakteristischen Wärmetönung verknüpft ist und sich über ein gewisses Temperaturintervall erstreckt. Wie weiter RUHEMANN[2]) fand, hängt die der Umwandlung zukommende Wärmetönung noch wesentlich von der Natur des Anions ab. So nimmt vom Chlorid über das Bromid nach dem Jodid die Umwandlungswärme ab, während gleichzeitig der Schwerpunkt der Umwandlung nach tieferen Temperaturen zu verschoben wird. Die Grösse der Umwandlungswärme des Ammoniumcarbaminats wurde nicht besonders zu bestimmen gesucht, da unsere Anordnung für Messungen in der Nähe der Zimmertemperatur weniger geeignet war. Der Gesamteffekt ist jedenfalls beim Ammoniumcarbaminat klein, so dass er sich auf der C_p—T-Kurve nur als eine kleine Erhöhung kennzeichnet. Die Umwandlungstemperatur dürfte bei — 33° liegen. Dieser Befund fügt sich den schon bekannten Umwandlungstemperaturen gut ein, so dass man es hier vielleicht mit einer einfachen Gesetzmässigkeit zu tun hat:

Ammoniumsalz	t	Masse des Anions
Chlorid	— 30·4	35·5
Carbaminat . .	— 33·0	60·0
Bromid	— 38·0	80·0
Jodid	— 42·5	127·0

[1]) F. SIMON, Ann. Phys. 68, 249. 1922. F. SIMON und CL. v. SIMSON, Naturwiss. 38, 880. 1926. [2]) M. RUHEMANN, Z. Physik 129, 239. 1927.

Ein völliges Ausbleiben der Umwandlung würde die Deutung zulassen, dass überhaupt keine Ammoniumgruppe vorhanden ist. Die Messung der spezifischen Wärme der betreffenden Substanz im fraglichen Temperaturgebiet könnte dann konstitutive Aufschlüsse bieten. Man muss sich vorstellen, dass in dem einen Grenzfall das Ammoniumradikal als ein vom Anion relativ unabhängiger Gitterbestandteil fungiert — die Umwandlungswärme tritt dann voll in Erscheinung[1]); im anderen Extremfall findet durch das Anion eine so starke Beanspruchung der zum Radikal gehörenden Wasserstoffatome statt, dass für die Umwandlungsenergie nur ein relativ geringfügiger Rest verbleibt. Während die oben angeführten Ammoniumhalogenide dem Caesiumchloridtypus angehören, ist das Fluorid hexagonal. Es fällt auch mit seinen diesbezüglichen Eigenschaften aus der Reihe heraus. Über die Krystallform des Ammoniumcarbaminats liegen anscheinend noch keine Daten vor.

Zur Messung des Chlorsilberstabes kam die Glasapparatur in Anwendung, da der Verlauf der spezifischen Wärme bis zu möglichst tiefen Temperaturen verfolgt werden sollte. Leider machte sich selbst bei tiefen Temperaturen das geringe Wärmeleitvermögen des Materials störend bemerkbar. Auf dieses Verhalten ist wohl auch die etwas grössere Streuung der Messungen (siehe Tabelle 6, Fig. 6) zurückzuführen; die Ergebnisse einiger anderer Autoren[2]) sind in Fig. 6 ebenfalls eingetragen. Sie fügen sich im Mittel dem von uns gefundenen Kurvenverlauf gut ein. Wie aus der Tabelle erhellt, zeigen die θ-Werte einen starken Gang; dieser liegt jedoch ganz im Sinne der Theorie, da ja wegen der grossen Verschiedenheit der Atommassen elastisches und optisches Spektrum stark auseinanderfallen müssen und eine einfache Debye-Funktion daher den Verlauf keineswegs wiedergeben kann[3]). Immerhin ist es in diesem Zusammenhang bemerkenswert,

[1]) In diesem Zusammenhange verdient übrigens eine Beobachtung von Schlubach und Ballauf (Ber. **54**, 2825. 1921) Beachtung, wonach eine Lösung von NH_4 oder einem Polymeren dieses Radikales in flüssigem Ammoniak zwischen —70° und —40° C einigermassen beständig ist, sich aber bei weiterer Erwärmung sofort stürmisch zersetzt. [2]) W. Nernst und Schwers, Berl. Ber. **1914**, S. 355. A. Eucken, Physikal. Ztschr. **10**, 586. 1909. Ewald, Ann. Phys. **44**, 1213. 1914. Brönsted, Z. Elektrochem. **18**, 714. 1912. [3]) Vgl. hierzu auch den bereits zitierten Artikel A. Euckens.

Tabelle 6. **Chlorsilber.** ($A = 3{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$.)

Versuchs-reihe	$T_{\text{abs.}}$	C_p	C_v	$C_p - C_v$	$\beta\nu$
I	10·50	0·223		—	134
II	10·73	0·259		—	130
I	11·83	0·339		—	131
III	12·04	0·323		—	135
II	12·64	0·396		—	133
I	13·40	0·489		—	130
III	14·04	0·503		—	135
II	14·67	0·561		—	135
I	15·10	0·587		—	137
III	16·27	0·695		—	139
I	16·49	0·746		—	137
II	16·90	0·744		—	141
I	18·13	0·849		—	144
III	18·32	0·878		—	143
II	19·22	0·929		—	146
I	19·65	0·963		—	147
III	20·25	1·044		—	147
I	21·30	1·115	1·115	0·001	150
III	22·20	1·217	1·216	0·001	151
II	23·60	1·350	1·349	0·001	153
I	24·00	1·386	1·384	0·002	154
II	25·90	1·555	1·553	0·002	157
I	28·5	1·769	1·766	0·003	162
I	37·5	2·495	2·488	0·007	176
II	46·3	3·086	3·072	0·014	181
II	63·3	3·991	3·959	0·032	190
IV	103·1	5·006	4·923	0·083	205
IV	114·0	5·148	5·051	0·097	211
IV	125·6	5·300	5·187	0·113	213

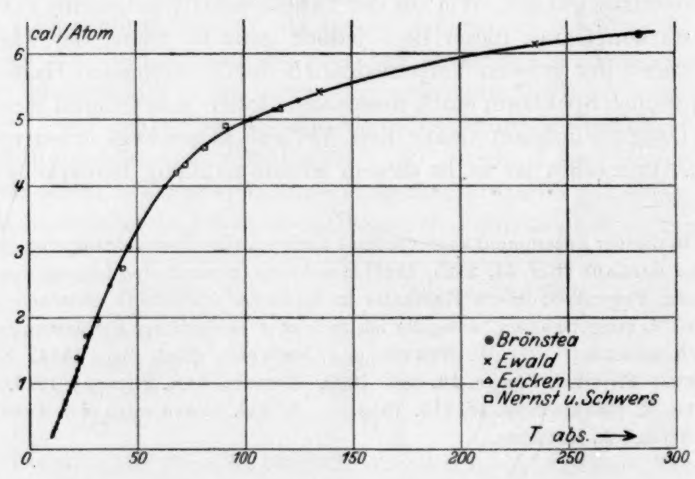


Fig. 6. Durchschnittliche Atomwärme C_p von Chlorsilber.

dass bei den tiefsten Temperaturen der Gang kleiner wird und der θ-Wert offensichtlich einem konstanten Wert zustrebt[1]).

In Tabelle 7 und 8 sind die spezifischen Wärmen von Zinkoxyd, Kupferoxyd[2]) und Zinksulfid[3]) eingetragen. Der auf Fig. 7 wiedergegebene Verlauf der spezifischen Wärmen dieser drei (chemisch) zweiatomigen Körper zeigt eine interessante Regelmässigkeit. Während die spezifische Wärme des CuO (triklin) fast linear mit der Temperatur ansteigt, kommt der entsprechenden Kurve des ZnO (hexagonal) bereits eine etwas stärkere Krümmung zu; noch stärker (im Sinne einer Annäherung an die DEBYEsche Funktion) ist dagegen die Krümmung bei dem regulär krystallisierenden ZnS; der grösseren Symmetrie kommt also, wie man erwarten musste, selbst bei diesen (wenigstens chemisch) einfach gebauten Verbindungen ein „normalerer" Verlauf der spezifischen Wärme bzw. des thermisch-elastischen Schwingungsspektrums zu.

Tabelle 7. Molwärmen des CuO und ZnO.

$T_{abs.}$	CuO	ZnO	$T_{abs.}$	CuO	ZnO
30	0·46	0·60	120	5·10	5·26
40	0·99	1·32	130	5·58	5·66
50	1·52	1·98	140	6·02	6·06
60	2·064	2·56	150	6·48	6·44
70	2·590	3·06	160	6·92	6·80
80	3·116	3·50	170	7·36	7·14
90	3·62	3·90	180	7·76	7·48
100	4·14	4·34	190	8·18	7·78
110	4·62	4·82	200	8·54	8·10

[1]) In der Tat scheint das Chlorsilber unterhalb von 13° abs. das T^3-Gebiet erreicht zu haben, so dass es sich von da an den Wärmeschwingungen gegenüber wie ein elastisches Kontinuum verhält. Bildet man nämlich den Mittelwert der $\beta\nu$ für die Messungen unterhalb dieser Temperatur, so resultiert der Wert $\beta\nu = 132{\cdot}6$, durch den die Ergebnisse in Anbetracht der geringeren Messgenauigkeit genügend befriedigt wiedergegeben werden:

$T_{abs.}$	C_p beob.	C_p ber.
10·50	0·223	0·229
10·73	0·259	0·245
11·83	0·339	0·324
12·04	0·323	0·345
12·64	0·396	0·394

[2]) Beim CuO und ZnO, die zuerst gemessen wurden, benutzten wir eine Apparatur, bei der sich infolge der Verwendung eines relativ dicken Kabels bei den tiefsten Temperaturen so grosse Temperaturgänge einstellten, dass erst von 30° abs. an zuverlässige Werte erhalten wurden. [3]) Für die Messung dieser Substanz diente eine vereinfachte Apparatur.

Tabelle 8. *ZnS*.

$T_{abs.}$	C_p pro Atom	$T_{abs.}$	C_p pro Atom
18·65	0·168	109·4	3·195
20·95	0·215	117·9	3·405
23·75	0·323	126·4	3·613
34·2	0·7335	135·1	3·843
40·9	1·028	142·7	4·014
55·0	1·560	150·3	4·085
62·9	1·833	158·4	4·272
71·5	2·100	167·9	4·404
77·2	2·298	177·9	4·513
85·8	2·536	187·0	4·616
93·1	2·727	196·3	4·696
99·8	2·938		

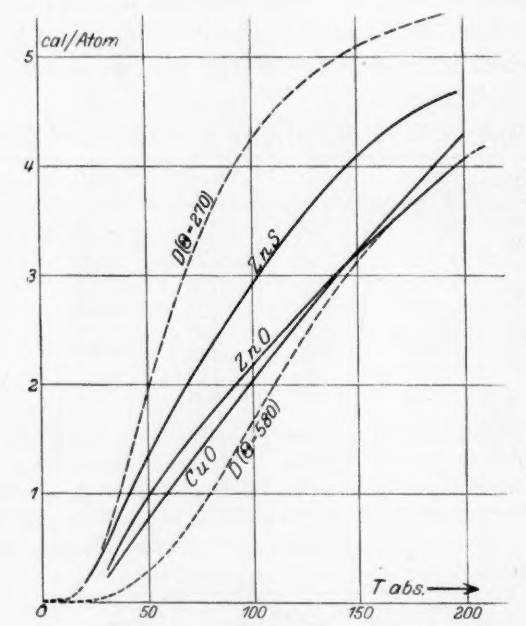


Fig. 7. Durchschnittliche Atomwärme C_p von Zinkblende, Zinkoxyd und Kupferoxyd.

Was den Absolutwert der spezifischen Wärmen des Zinksulfids anlangt, so liegen bereits Messungen von GÜNTHER[1]) vor, die jedoch eine sehr grosse Streuung zeigen und durchweg höher als die von uns gefundenen liegen. Nimmt man an, dass bei 20° abs. das T^3-Gebiet

[1]) GÜNTHER, Ann. Phys. 51, 828. 1916.

für *ZnS* erreicht sei, so folgt ein θ-Wert von etwa 270, während aus den GÜNTHERschen Messungen $\theta = 230$ folgt. Nach FÖRSTERLING[1]) ergibt sich für dieses Material aus elastischen Messungen für die mittlere Schallgeschwindigkeit:

$$\mathfrak{v}_m = 3{\cdot}15 \cdot 10^5 \text{ cm/sec},$$

während man aus der spezifischen Wärme:

$$\mathfrak{v}_m = 2{\cdot}43 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$$

erhält. Die Diskrepanz[2]) zwischen Theorie und Erfahrung ist zwar in diesem Falle verkleinert worden, doch ist sie immer noch grösser, als dass allein Beobachtungsfehler zur Erklärung ausreichen würden.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine modifizierte Apparatur zur Messung der spezifischen Wärmen fester Körper bis zu Temperaturen von etwa 12° abs. hinab beschrieben und die Arbeitsweise eingehend erläutert.

2. Die spezifischen Wärmen von Gold und Gallium werden von 200° abs. bis 15° abs., von Zink und Ammoniumcarbaminat bis 12·5° abs. und von Chlorsilber bis 10·5° abs. gemessen. Die spezifische Wärme des Zinksulfids wird in einer vereinfachten Apparatur bis 20° abs., die von Kupferoxyd und Zinkoxyd bis etwa 30° abs. gemessen.

3. Die Versuchsergebnisse werden mitgeteilt und allgemein besprochen. Eine eingehende Diskussion — besonders im Hinblick auf das NERNSTsche Theorem — bleibt jedoch einer späteren Arbeit vorbehalten.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung der Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Desgleichen möchten wir Herrn Prof. EUCKEN unseren ergebenen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und sein dauerndes Interesse, das ihren Fortgang sehr gefördert hat, aussprechen.

---

1) FÖRSTERLING, Z. Physik 8, 251. 1921. 2) Vgl. das Zink. Es muss noch bemerkt werden, dass diese Diskrepanz sich sogar vergrössern würde, falls das T^3-Gebiet noch nicht erreicht, sondern nur vorgetäuscht ist.

Breslau, Physikal.-Chem. Institut der Technischen Hochschule.
März 1928.

Das Röntgendiagramm der Nitrocellulose und der Acetylcellulose.

Von

St. v. Náray-Szabó und G. v. Susich.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie, Berlin-Dahlem, und Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 28.)

1. Nitrocellulose.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde gezeigt, dass nitrierte Cellulosefasern bei der röntgenographischen Untersuchung ein von dem der nativen Cellulose verschiedenes Faserdiagramm liefern, welches vom Nitrierungsgrad im wesentlichen unabhängig ist. Die mitgeteilten Diagramme enthielten neben den Interferenzpunkten der Nitrocellulose auch einige der nativen Cellulose.

Neuerdings ist es uns gelungen, das Röntgendiagramm von reiner nitrierter Cellulose zu gewinnen, wodurch die früher mitgeteilten Versuche vervollständigt werden und ihre Deutung in manchen Beziehungen verbessert wird.

Die Fig. 1a zeigt das Röntgendiagramm eines unter möglichster Schonung der Faserstruktur nitrierten Ramiepräparats mit 12·5% N, „Trinitrat“ 14·14 % (sämtliche Aufnahmen wurden mit CuK-Strahlung hergestellt). In der Fig. 1b ist das Schema dieses Interferenzbildes dargestellt, wobei die Punkte durch B_1^0, B_2^0 usw. bezeichnet sind; der obere Index bedeutet die Schichtlinie, der untere gibt die Reihenfolge der Punkte auf der Schichtlinie an. Tabelle 1 enthält die Glanzwinkel $\frac{\vartheta}{2}$ der Interferenzpunkte und die zugehörigen $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$, sowie die Richtungswinkel δ und die aus den Punktlagen berechnete Identitätsperiode in der Faserachse.

---

1) R. O. Herzog und St. v. Náray-Szabó, Z. physikal. Chem. **130**, 616. 1927.

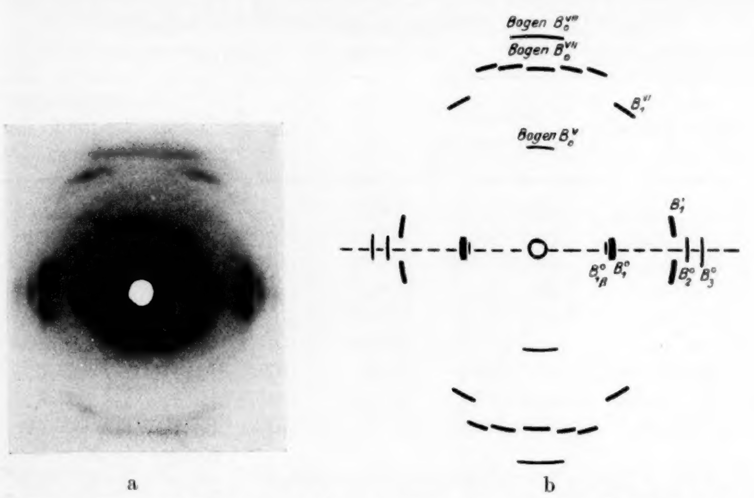


Fig. 1. Nitrocellulose (12·5 % N). Abstand Platte-Präparat 62·0 mm).
Die Aufnahmen sind nicht in natürlicher Grösse wiedergegeben!

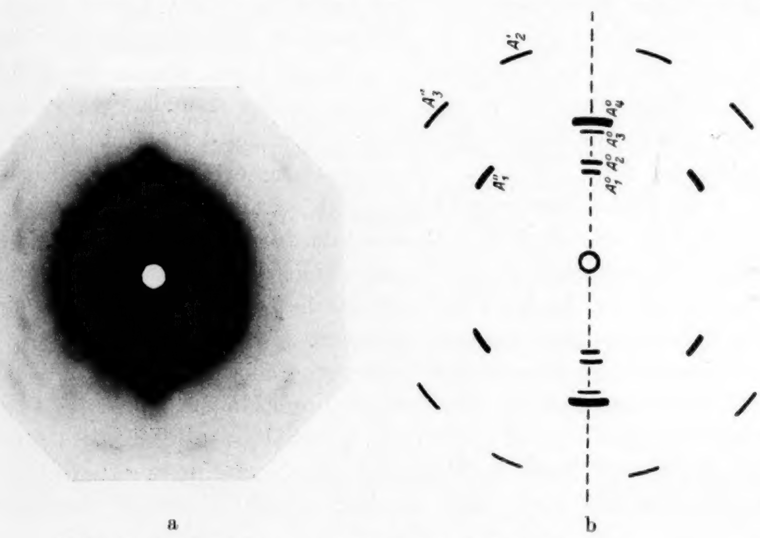


Fig. 2. Ramie, nativ. Abstand Platte-Präparat 53·5 mm.

Bemerkung zu Tabelle 1. Der Abstand Präparat/Platte wurde aus zwei Aufnahmen desselben Präparats berechnet, wobei man den Unterschied der Distanzen bis auf 0·1 mm genau ablesen konnte; wahrscheinlicher Fehler ± 0·1 mm. Die Punktabstände wurden durch

Tabelle 1. Interferenzen der Nitrocellulose.
Stickstoffgehalt 12·5%, Abstand Platte/Präparat 62·0 ± 0·1 mm.)

Punkt	Intensität	Abstand in Millimeter	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	δ	Identitätsperiode in der Faserachse
$B_{1\beta}^{0}$	schw.	24·8 ± 0·2	5° 38′			
B_1^0	s.st.	27·1 ± 0	6° 10′	0·0115		
B_2^0	m.	49·05 ± 0·05	10° 47′	0·0350		
B_3^0	m.	54·9 ± 0·05	11° 57′	0·0427		
B_1^{I}	st.	44·4 ± 0·2	9° 51′	0·0292	80° 20′	27·2 Å
B_1^{VI}	m.—st.	54·4 ± 0·3	11° 51′	0·0422	28° 10′	26·1 Å
Bogen B_0^{V}	s.schw.	40·0 ± 0·5	9° 0′	0·0245	?	[25·1 Å]
Bogen B_0^{VII}	schw.	58·6 ± 0·4	12° 39′	0·0479	?	[25·1 Å]
Bogen B_0^{VIII}	s.st.	66·3 ± 0·4	14° 4′	0·0591	?	[26·2 Å]

die beiden Verfasser unabhängig gemessen und die Mittelwerte nebst Abweichungen angegeben.

Die Interferenzen B_2^0 und B_3^0 am Äquator sind mit der früher angegebenen quadratischen Form nicht vereinbar, ferner treten an den Schichtlinien Punkte auf, aus welchen man eine grössere Identitätsperiode in der Faserachse berechnen kann, als in der früheren Abhandlung ermittelt wurde. Daher ist der damals vorgeschlagene Elementarkörper nicht festzuhalten[1]). Die neu bestimmte Identitätsperiode ist **26·6 ± 0·5 Å**. Die eingeklammerten Werte wurden mit $\delta = 0$ berechnet, darum sind sie etwas zu niedrig.

Werden die nitrierten Fasern mit 20%iger Ammonsulfidlösung vollständig denitriert, so erhält man wieder das native Ramiediagramm (Fig. 2a und b). In der Tabelle 2 sind die bekannten Daten der stärksten Cellulosepunkte zusammengestellt.

Nitriert man Ramie ohne besondere Schonung der Faserstruktur, z. B. mit wasserhaltiger Nitriersäure durch längere Zeit, bis zu einem Stickstoffgehalt von 12% bis 13%, so erhält man infolge des Angriffs der geordneten Faserstruktur und der Verkleinerung der Teilchen Diagramme mit mehr oder weniger verschwommenen Interferenz-

1) Mehrere Punkte, von denen sich später herausgestellt hat, dass sie etwas verschobene Cellulosepunkte sind, passten in die angegebene quadratische Formel gut hinein, deshalb waren sie für Nitrocellulosepunkte gehalten worden. — Das Hauptergebnis der Arbeit, dass nämlich der Nitratgehalt ohne Einfluss auf das Diagramm ist und daher die beobachteten Interferenzen nur entweder von Trinitrocellulose oder von Cellulose herrühren, wird durch die neuen Versuche bestätigt.

Tabelle 2. Interferenzen der Cellulose.

Punkt	Intensität	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$	δ	Identitätsperiode in der Faserachse
A_1^0	st.	7° 27′	0·0168		
A_2^0	m.	8° 15′	0·0206		
A_3^0	schw.	10° 19′	0·0321		
A_4^0	s.st.	11° 25·5′	0·0392		
A_2^I	m.	17° 10′	0·0871	74° 35′	10·27 Å
A_1^{II}	st.	10° 16′	0·0318	32° 5′	10·36 A
A_2^{II}	m.	14° 34′	0·0632	52° 23′	10·36 Å
A_3^{III}	st.	17° 4′	0·0861	34° 36′	10·35 Å

punkten, deren Lagen jedoch nicht merklich von den in Tabelle 1 mitgeteilten abweichen.

Erfolgt die Nitrierung bis zu einem niedrigeren Stickstoffgehalt („Mononitrat" 6·76% N — „Dinitrat" 11·13% N), so geben diese Produkte je nach der Stärke des Angriffs, entweder verschwommene oder scharfe Interferenzpunkte. Solche Diagramme (Fig. 3a und b, 11·08% N) entstehen durch eine Superposition der Interferenzen der Nitrocellulose und der Cellulose. Es wird also das in der vorigen Mitteilung bereits diskutierte Ergebnis bestätigt, dass dem Mono- bzw. dem Dinitrat nicht wie dem Trinitrat ein bestimmtes Gitter zukommt. Dies macht die Existenz dieser Körper als wohldefinierte, stabile stöchiometrische Verbindungen unwahrscheinlich.

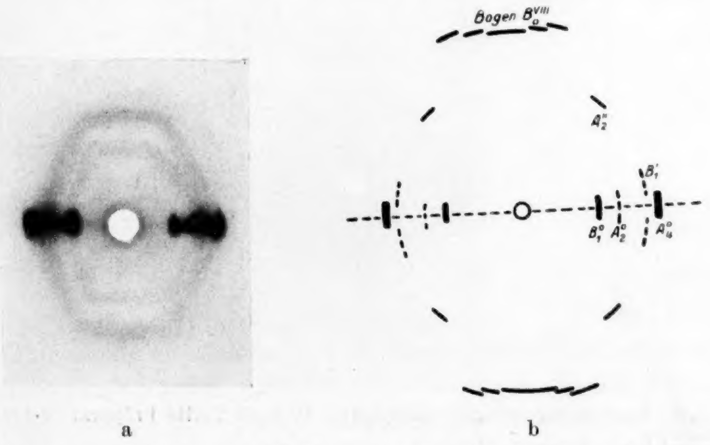
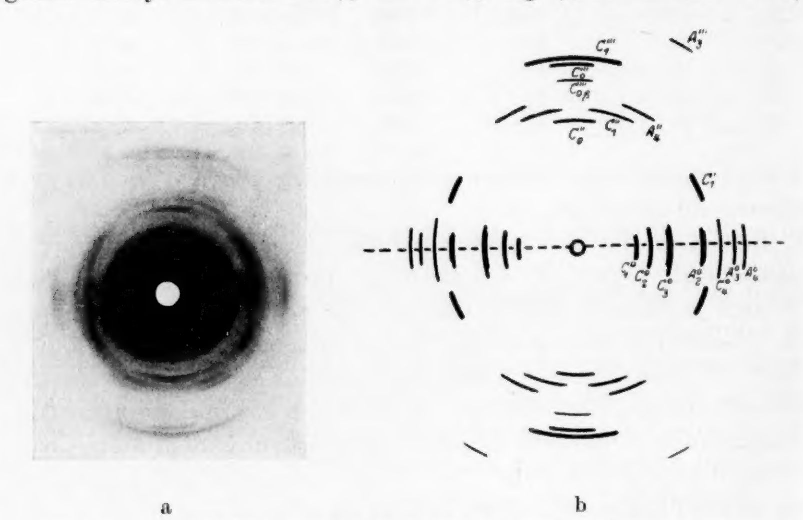


Fig. 3. Nitrocellulose (11·08% N). Abstand Platte-Präparat 47·8 mm.

2. Acetylcellulose.

Um die Verhältnisse der Acetylierung kennen zu lernen, wurden auch acetylierte Ramiefasern untersucht. Das Diagramm eines dem Diacetat entsprechenden acetylierten Ramiepräparats (Acetylgehalt: 37%, „Diacetat“ 34·9%), erhalten durch eine besonders vorsichtige Acetylierung, zeigt die Fig. 4a und b. Andere Präparate, deren Acetylgehalt Acetyl zwischen 20% und 42% lag („Monoacetat“ 21·2%,



a b

Fig. 4. Acetylcellulose (37% Acetyl). Abstand Platte-Präparat 58·2 mm.

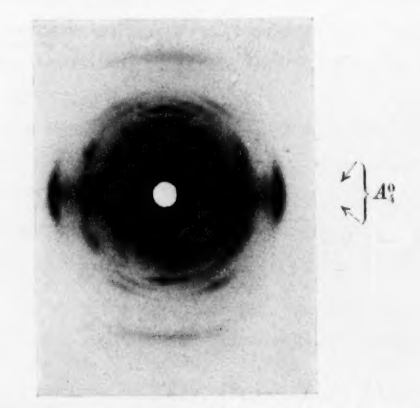


Fig. 5. Acetylcellulose (20% Acetyl)[1]. Abstand Platte-Präparat 56·4 mm.

[1]) Man beachte das starke Hervortreten des Punktes A_4^0.

„Triacetat“ 44·8%) gaben, soweit sie schon in der Faserstruktur dargestellt wurden, das charakteristische Acetatdiagramm, bzw. genau wie bei der Nitrocellulose eine Superposition des Cellulose- und Acetatdiagramms. Fig. 5a (dazu das Schema Fig. 6b) stammt von einem Präparat mit 20% Acetyl. Es ist bereits bekannt, dass sowohl acetylierte Cellulosefasern wie auch Acetatseiden nach der Verseifung mit alkoholischem *KOH* das Diagramm der mercerisierten Cellulose zeigen.

In Tabelle 3 sind die Interferenzpunkte der Acetylcellulose zusammengestellt.

Tabelle 3. **Interferenzen der Acetylcellulose.**
a) 20% Acetyl, Abstand Platte/Präparat 56·4 mm;
b) 37% Acetyl, Abstand Platte/Präparat 58·2 mm.

Punkt	Intensität	Abstand	$\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ (Mittel)	δ	Identitätsperiode in der Faserachse
C_1^0	a) st.	1·68	4° 14′	0·0053		
	b) s.st.	1·68	4° 7′			
C_2^0	a) st.	2·10	5° 16′	0·0083		
	b) s.st.	2·12	5° 10′			
C_3^0	a) m.-st.	2·66	6° 38′	0·0131		
	b) st.	2·68	6° 29′			
C_4^0	a) —					
	b) m.	3·86	9° 11′	0·0255		
C_1^{I}	a) m.	3·55	8° 44′	0·0227	60° 10′	10·3 A
	b) m.	3·60	8° 36′		59° 10′	10·2 Å
Bogen C_0^{II}	a) m.	3·44	8° 29′	0·0212	?	[10·4 A]
	b) m.	3·45	8° 15′			
C_1^{II}	a) schw.	3·79	9° 17′	0·0260	24° 20′	10·6 Å
	b) schw.-m.	3·90	9° 16′		21° 10′	10·4 Å
Bogen $C_0^{III}\beta$	a) unscharf					
	b) schw.	5·30	12° 14′		?	
Bogen C_0^{III}	a) st.	5·48	12° 57′	0·0488	?	[10·7 Å]
	b) m.-st.	5·47	12° 35′			
Bogen C_1^{III}	a) s.st.	5·75	13° 32′	0·0538	?	[10·1 Å]
	b) s.st.	5·82	13° 17′			

Bemerkung zu Tabelle 3. Der Abstand Platte/Präparat und die Punktabstände wurden in der gleichen Weise wie bei Tabelle 1 gemessen. Bei den Punkten C_0^{II}, C_0^{III}, C_1^{III} und $C_0^{III}\beta$ ist δ sehr nahe 0°; die eingeklammerten Werte der Identitätsperiode sind mit $\delta = 0°$ berechnet.

Aus der Vergleichung der Acetylcellulosediagramme bei verschiedenem Acetylgehalt ergibt sich, dass die Punktlagen auch hier von dem Acetylgehalt unabhängig sind. Aus dieser Tatsache folgern wir, dass auch im Falle der Acetylierung lediglich nur Triacetat als wohldefinierte, durch ein eigenes Gitter charakterisierte Substanz entsteht.

Zusammenfassung.

1. Die charakteristischen Faserdiagramme der Nitrocellulose und der Acetylcellulose wurden hergestellt.

2. Die Identitätsperiode in der Faserachse beträgt bei der Nitrocellulose $26{\cdot}6 \pm 0{\cdot}5$ Å, bei der Acetylcellulose $10{\cdot}3 \pm 0{\cdot}3$ Å.

3. Aus den Diagrammen verschiedenen Esterifizierungsgrades wird gefolgert, dass ein wohldefiniertes Gitter nur den vollständig substituierten Produkten zukommt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, sowohl Herrn Prof. R. O. Herzog wie Herrn Prof. H. Mark für ihr ständiges Interesse und Hilfe bei dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Einer von uns (N.) möchte seinen Dank dem Ungarischen Kultusministerium für die Ermöglichung seiner Arbeit durch ein Stipendium und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung einer Röntgenapparatur aussprechen.

Strukturuntersuchung am gedehnten synthetischen Kautschuk.

Von

Lothar Hock und Walther Barth.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 2. 1928.)

Der Kautschuk zeigt, so lange er ungedehnt ist, alle typischen Merkmale einer amorphen Substanz. Für den gedehnten Kautschuk ist dies in vollem Umfange nicht mehr der Fall. Schon BJERKÉN[1]) wies darauf hin, dass gedehnter Kautschuk in dünnen Blättchen die Erscheinung der Doppelbrechung zeigt. Gewisse Eigentümlichkeiten der elastischen Nachwirkung des unvulkanisierten, natürlichen Kautschuks veranlassten HOCK[2]) zu der Annahme, dass mit zunehmender Streckung (um rund 400% der ursprünglichen Länge) und damit verbundener Verdichtung des Kautschuks unter Äusserung der JOULEschen Dehnungswärme eine sehr weitgehende oder fast vollkommene Gleichsinnigkeit in der Orientierung der Teilchen eintritt. Danach sollte also gedehnter Kautschuk in seinem molekularen Aufbau eine Faserstruktur annehmen. In Analogie zum Schmelzpunkt krystallisierter Stoffe deutete HOCK auch einen diesem vergleichbaren „Schmelzpunkt" des gedehnt erstarrten Kautschuks (in der Nähe von 20° C) durch die Annahme, dass die Wärmebewegung die Nahekräfte zwischen den gerichteten Teilchen überwindet, so dass der Kautschuk unter Aufhebung des Richtungseffekts in den ungedehnten Zustand spontan zurückkehrt. Dies verleitete zu der Überzeugung, dass durch Aufnahme von Röntgenfaserdiagrammen unter Umständen eine Erklärung dieser Erscheinungen auf strukturellem Wege möglich wäre. Später zeigte dann KATZ[3]), „dass das Röntgenspektrogramm des Hevea-Kautschuks sich in charakteristischer Weise ändert, wenn die Substanz gedehnt wird. Ungedehnt zeigt Kautschuk — wenigstens

---

[1]) BJERKÉN, WIED. Ann. Phys. **43**, 818. 1891. [2]) HOCK, Kolloid-Ztschr. 35, 40. 1925. [3]) KATZ, Chem.-Ztg. **49**, 353. 1925.

wenn er kurz vorher erwärmt, plastiziert oder warm vulkanisiert wurde — das Röntgenspektrogramm einer amorphen Substanz (wie Flüssigkeiten und Gläser). Bis zu einem gewissen kritischen Dehnungsgrad (bei den von uns untersuchten, nicht vulkanisierten Hevea-Kautschuken etwa 100% Dehnung) bleibt dann das Röntgenspektrum dieser Substanz ein ‚amorpher Ring'. Von da ab treten neben dem ‚amorphen Ring' Krystallinterferenzen auf, scharfe punktförmige Interferenzen, wie sie ähnlich echte Krystalle aufweisen. Je stärker man jetzt dehnt, um so grösser wird die Intensität der ‚Krystallinterferenzen', verglichen mit der des ‚amorphen Ringes'. Stark gedehnte Kautschukfäden geben so intensive ‚Krystallinterferenzen', dass man annehmen darf, sie bestehen zu einem bedeutenden Teil aus ‚Krystallen'."

Später haben HAUSER und MARK[1]) einerseits die Proportionalität zwischen Dehnungsgrad und Intensität der Interferenzen, HOCK und BOSTROEM[2]) andererseits diejenige zwischen Dehnungsgrad und entwickelter Dehnungswärme nachgewiesen, so dass letztere also als eine mit der Gleichrichtung der Teilchen verbundene und auf der Wirkung von Nahkräften beruhende latente Wärme gedeutet werden kann.

Weitere Versuche von HAUSER[3]) ergaben dann, dass in bezug auf die Lage der Röntgeninterferenzen alle natürlich vorkommenden Kautschukarten trotz der Verschiedenheit von Grösse und Gestalt ihrer histologischen Elemente, der Latexteilchen, nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ gleich sind[4]).

Danach tauchte die Frage auf, wie sich der synthetische Kautschuk[5]) in dieser Beziehung verhalte. HOCK und SIEDLER[6]) fanden zunächst, dass sich synthetischer Kautschuk (Methylkautschuk H und W) in thermischer Beziehung (JOULE-Effekt) qualitativ ebenso verhält wie der Naturkautschuk. Ferner ist die faserige Struktur im eingefrorenen Zustand gespaltener Stücke von gedehntem synthetischem Kautschuk

[1]) HAUSER und MARK, Kolloidchem. Beih. Bd. XII, Heft 1 bis 3, S. 64, 1926. [2]) HOCK und BOSTROEM, Kautschuk 1927, S. 207, siehe auch Dissertation S. BOSTROEM. Giessen 1927 (erscheint in Kolloidchem. Beih. 1928). [3]) HAUSER, Naturwiss., 15. Jahrgang, S. 100, 1927. [4]) Vgl. indessen die Ausführungen von WO. OSTWALD, Kolloid-Ztschr. 40, 58. 1926, die eine histologische Begründung bringen; ferner ergänzend vom selben Verfasser: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. S. 264. (Th. Steinkopff, 1927). [5]) Es ist dies derselbe synthetische Kautschuk, der mir seiner Zeit von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, zur Verfügung gestellt wurde, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank sage. L. H. [6]) HOCK und SIEDLER, Kautschuk. S. 88. 1926.

ähnlich wie die des natürlichen [1]). KATZ [2]) stellte zuerst röntgenspektroskopische Versuche an synthetischem Kautschuk an, die indessen alle negativ verliefen, so dass er sein Ergebnis so zusammenfasst: „Es scheint also mehr und mehr, dass der Unterschied zwischen den natürlichen und den synthetischen Kautschuken ein prinzipieller ist."

Die Diskrepanz zwischen den röntgenspektrographischen Befunden von KATZ und den Beobachtungen von HOCK erklärte letzterer so [3]), dass die Wärmebewegung der Teilchen bei der Temperatur, bei der KATZ seine Aufnahmen gemacht hatte (Zimmertemperatur), im Falle des synthetischen Kautschuks die Intensität der Interferenzpunkte so sehr herabsetzt [von DEBYE [4]) ist dies an früherer Stelle theoretisch begründet worden], dass kein Faserdiagramm erhalten wird. HOCK [3])

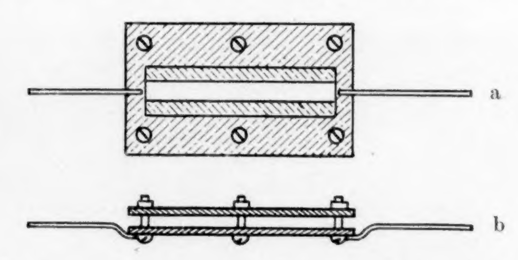


Fig. 1. Metallrahmen zum Einspannen des Kautschuks für die Untersuchung bei tiefen Temperaturen in Vorderansicht (*a*) und Seitenansicht (*b*).

schlug danach vor, Röntgeninterferenzen am gedehnten synthetischen Kautschuk bei tiefen Temperaturen aufzunehmen.

Die gewöhnlichen DEBYE-SCHERRER-Kammern sind für Aufnahmen bei tiefen Temperaturen nicht eingerichtet. SIMON und v. SIMSON [5]) haben eine für diesen Zweck geeignete Kammer beschrieben.

Der für die Versuche benutzte synthetische Kautschuk war in Leverkusen hergestellter, reiner, sogenannter glasiger „Methylkautschuk W" (unvulkanisiert) von fast völlig klarem Aussehen. Zur Untersuchung wurde er in Stücke von $50 \times 3 \times 1\ \mathrm{mm}^3$ geschnitten und in einen Metallrahmen eingespannt, wie in Fig. 1 gezeichnet. Die Röntgenstrahlen treten senkrecht zur Bildebene der Fig. 1a durch den Spalt

[1]) Z. Elektrochem. Bunsenvortrag 1925. [2]) KATZ, Kolloidchem. Beih. (AMBRONN-Festschrift). S. 344. 1926. Vgl. aber die neueren Mitteilungen desselben Verfassers, Chem.-Ztg. **51**, 53. 1927, die erschienen, als die vorliegende, methodisch ganz anders gerichtete Arbeit bereits in Angriff genommen war. [3]) Kautschuk. S. 126. 1927. [4]) DEBYE, Ann. Phys. **43**, 49. 1914. [5]) SIMON und v. SIMSON, Z. Physik **21**, 168. 1924. **25**, 160. 1924.

des Rahmens. Der Kautschuk wird in dieser Anordnung allseitig von Metall berührt. Mit den beiden Drähten wird der Metallrahmen in eine Brücke eingespannt, die metallisch mit dem Innern eines Dewargefässes verbunden ist. In das Dewargefäss wird während der Aufnahme eine Mischung von festem Kohlendioxyd und Alkohol bzw. flüssige Luft eingefüllt. Die Kammer selbst wird, nachdem das eingespannte Präparat von oben hereingesetzt worden ist, evakuiert, um ein Beschlagen des kalten Präparats zu verhindern.

Besondere Schwierigkeiten machte das Einspannen des gedehnten synthetischen Kautschuks; dieser besitzt nicht die grosse Festigkeit und Elastizität wie der Naturkautschuk; er reisst bei grossen Dehnungsgraden sehr leicht. Ausserdem musste er möglichst sofort nach

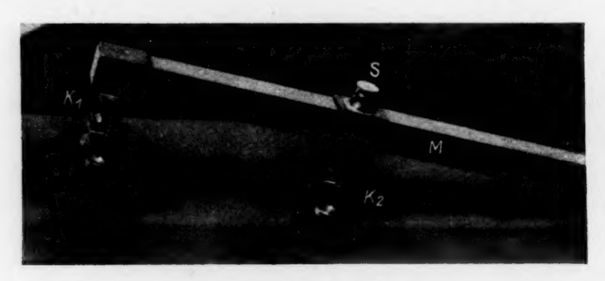


Fig. 2. Dehnungsschiene.

der Dehnung stark gekühlt werden, um einer Verminderung der Interferenzfähigkeit infolge Verlusts innerer Spannungen durch thermischen Einfluss zu verhindern. Um dies möglichst vollkommen zu erreichen, wurde er in einer Dehnungsschiene gestreckt (Fig. 2): Die beiden Klemmbacken K_1 und K_2 halten das Kautschukstück beiderseitig fest; K_2 ist auf der breiten Schiene M verschiebbar und feststellbar mittels der Schraube S. Der Dehnungsgrad kann direkt auf der Schiene abgelesen werden. Der Kautschuk wurde in den Apparat eingespannt, stark gedehnt und sofort mitsamt der Schiene in Kohlensäureschnee-Alkohol gebracht. Darin verblieb die Probe auch während des Einspannens in den Metallrahmen gemäss Fig. 1. Zum Einspannen in die Kühlvorrichtung der Camera musste der Rahmen mit dem eingespannten Kautschuk aus der Kältemischung genommen werden. Um ein Auftauen des Kautschuks zu verhindern, was ausserordentlich leicht die Gefahr seiner Zerreissung mit sich brachte, wurde der Rahmen mit festem Kohlendioxyd bestrichen und so möglichst schnell in die Kühl-

vorrichtung eingespannt, dann wurde das Kohlendioxyd abgewischt, die Kühlvorrichtung in die Kammer eingesetzt und diese sofort evakuiert. Nachdem in der Camera Hochvakuum erreicht war, was fast stets nach 1 bis 2 Minuten der Fall war, wurde die Kältemischung in das Kühlgefäss der Camera eingefüllt. Vorher war schon der Film in der Camera befestigt.

Die Dehnungen betrugen bei verschiedenen Versuchen 400% bis 1500%. Die Dehnungen wurden in möglichst kurzer Zeit ausgeführt. Bei stufenweiser Dehnung kommt man zu noch höheren Dehnungsgraden, indem man schnell dehnt, einfriert, auftaut und dies öfter wiederholt.

Bei einer Reihe von Versuchen wurde der synthetische Kautschuk vor der Dehnung leicht erwärmt, teils längere Zeit ($^1/_4$ Stunde) auf 30°, teils ganz kurz in heisses Wasser (bis zu 100°) gehalten, unmittelbar darauf stark gedehnt und sofort abgekühlt.

Bei anderen Versuchen wurde der synthetische Kautschuk bei möglichst tiefen Temperaturen gedehnt; erst erfolgte Abkühlung auf — 20°; bei dieser Temperatur ist er hart und spröde und nicht dehnbar; darauf wurde er langsam bis auf — 10° bis 12° aufgetaut, schnell gereckt und sofort wieder abgekühlt.

Ausserdem wurde zu demselben Versuch sowie zu Dehnungen bei höherer als Zimmertemperatur synthetischer Kautschuk benutzt, der 8 Tage lang teils auf + 5° bis 10°, teils unter — 30° (Kohlensäure-Alkoholmischung) abgekühlt gehalten worden war. Gekühlt wurde teils mit einer Mischung von Alkohol und fester Kohlensäure (Temperatur etwa — 60°), teils mit flüssiger Luft. Zu den Röntgenaufnahmen wurde die *K*-Strahlung des Kupfers benutzt. Sämtliche Aufnahmen sind mit Schlitzblende gemacht.

Das Ergebnis der Mehrzahl der Röntgenaufnahmen, die von all diesen auf die verschiedenste Art vorbehandelten und bei tiefer Temperatur im gedehnten Zustande aufgenommenen Proben gewonnen wurden, ist in der Fig. 6 dargestellt.

Man erhielt stets dasselbe Interferenzbild, und zwar ein ziemlich scharf begrenztes Band, das bei einer Reihe von Aufnahmen deutlich ein Minimum in der Mitte zeigte (beginnender Liniencharakter). Die zum Vergleich mit Fig. 6 dienenden Fig. 3, 4 und 5 hingegen zeigen stets dasselbe Aussehen des Bildes: eine nach den beiden Enden spitz zulaufende Schwärzung. Es ergeben also:

Ungedehnter synthet. Kautschuk bei Zimmertemperatur (Fig. 3)
„ „ „ gekühlt (unter — 60°) (Fig. 4)
gedehnter „ „ bei Zimmertemperatur (Fig. 5)
stets dasselbe Bild.

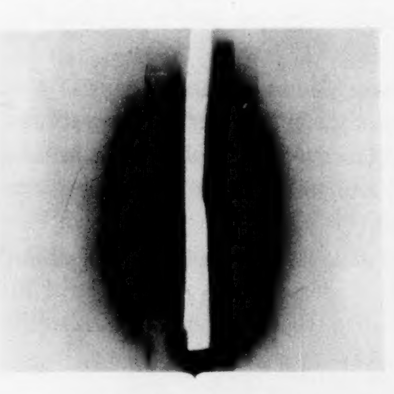


Fig. 3. Synthetischer Kautschuk, ungedehnt; Zimmertemperatur; *Cu*, *K*-Strahlung.

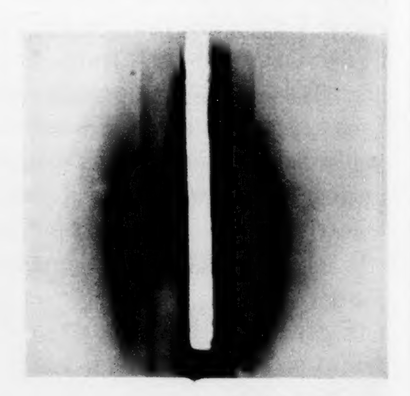


Fig. 4. Synthetischer Kautschuk, ungedehnt; Temperatur etwa –60°; *Cu*, *K*-Strahlung.

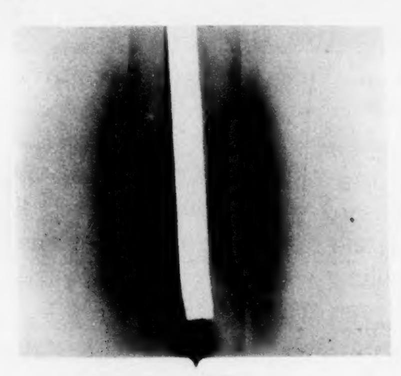


Fig. 5. Synthetischer Kautschuk, gedehnt; Zimmertemperatur; *Cu*, *K*-Strahlung.

Das Aussehen des Spektrogramms wie in Fig. 6 war bei verschiedenen Versuchen verschieden stark ausgeprägt, und zwar um so ausgeprägter, je grösser die Dehnung war; eine Gesetzmässigkeit liess sich jedoch dabei nicht erkennen. Die Schwierigkeiten bei der Vorbereitung der Proben (S. 274) waren zu gross, so dass man nicht stets exakt dieselben Versuchsbedingungen bekam. Das Ergebnis ist daher als rein statistisches aufzufassen.

Es lässt sich jedoch eindeutig sagen, dass zwischen ungedehntem und gedehntem synthetischen Kautschuk bei Temperaturen unterhalb — 60° ein merklicher struktureller Unterschied besteht.

Das Diagramm des gedehnten und gekühlten synthetischen Kautschuks (Fig. 6) zeigt nicht die ausgeprägten Linien wie das Diagramm des gedehnten Naturkautschuks (Fig. 7), jedoch scheint eine Tendenz zur Linienbildung vorzuliegen, was besonders daraus hervorgeht, dass das Interferenzband der Fig. 6 deutlich ein Minimum in der Mitte zeigt. Wenn somit ein bemerkenswerter, auch im übrigen physikalischen und technologischen Verhalten zutage tretender Unterschied

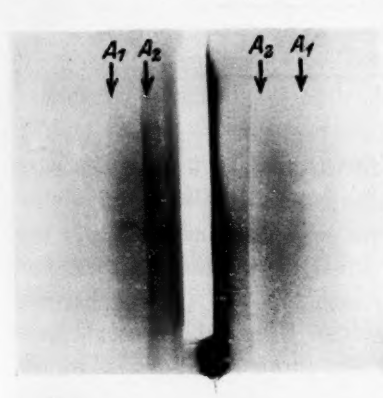


Fig. 6. Synthetischer Kautschuk, gedehnt; Temperatur etwa −60°; *Cu*, *K*-Strahlung.

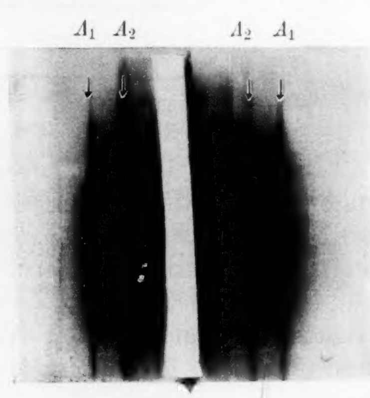


Fig. 7. Naturkautschuk, gedehnt; Zimmertemperatur; *Cu*, *K*-Strahlung.

des Grades zwischen künstlichem und natürlichem Kautschuk besteht, so besitzt ersterer doch zweifellos grundsätzlich die Fähigkeit zu ähnlichen Strukturbildungen wie das Naturprodukt.

Man kann dies nun auf zweierlei Art deuten: entweder ist die Gleichrichtung der Krystallite beim gedehnten synthetischen Kautschuk noch nicht in dem Masse erfolgt, dass Linienspektren erhalten werden können; in diesem Falle müsste man bei höheren Dehnungen zu Diagrammen mit ausgeprägterem Liniencharakter kommen; dies verbietet sich indessen wegen der oben (S. 274) erwähnten Schwierigkeiten bei der schnellen und hochgradigen Dehnung. Oder aber die Teilchengrösse liegt bei dem gedehnten und gekühlten synthetischen Kautschuk bei sehr viel kleineren Dimensionen als beim Naturkautschuk, und das breite Band des Diagramms (Fig. 6) ist lediglich auf

die durch die Kleinheit der Teilchen hervorgerufene Verbreiterung der Linien zurückzuführen. Dies steht übrigens im Einklang mit dem Befund von HOCK und SIEDLER[1]), „dass der künstliche Kautschuk nicht so stark polymerisiert ist wie der natürliche"; sie zogen diesen Schluss aus einem Vergleich der beiden Kautschukarten in bezug auf ihr thermisches und mechanisches Verhalten.

Was die Lage der Interferenzen des synthetischen Kautschuks in gedehntem und gekühltem Zustand anlangt, so ergibt sich, dass die Grenzen der Interferenzbanden der Fig. 6 fast an derselben Stelle liegen wie die beiden *K*-Linien des Diagramms der Fig. 7.

	Naturkautschuk	Synthet. Kautschuk
Abstand $A_1\,A_1$	26 mm	26 mm
Abstand $A_2\,A_2$	18 mm	16 mm

Dies würde bedeuten, dass die Identitätsperiode des Faserdiagramms des synthetischen Kautschuks annähernd dieselbe ist wie die des Naturkautschuks. Dass sich hierfür keine genaueren Zahlen angeben lassen, hängt mit der bereits oben erwähnten Schwierigkeit bei der Ausführung der Versuche zusammen; es gelang bei der Schnelligkeit, mit der das Einspannen des Präparats vorgenommen werden musste, natürlich nicht, das Präparat stets genau in der Camera zu zentrieren. Die daraus resultierenden Ungenauigkeiten sind so gross, dass eine schärfere numerische Durchrechnung nicht erlaubt ist.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass deutliche aber nicht sehr ausgeprägte Röntgeninterferenzen am gedehnten synthetischen Kautschuk (Methylkautschuk W) nur bei Aufnahmen in der Kälte erhalten werden können.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. F. SIMON für die freundliche Überlassung seiner Apparatur und ihm und Fräulein E. VOHSEN für die Hilfe bei der Benutzung der Apparatur herzlich zu danken.

Herrn Prof. BODENSTEIN danken wir für das Gastrecht, das er uns zur Arbeit in seinem Institut gewährte.

[1]) HOCK und SIEDLER, Kautschuk. S. 88. 1926.

Wolfen, Kr. Bitterfeld, Photochemisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa).
Giessen, Physikal.-Chem. Institut der Universität.

Kinetik der salpetrigen Säure.

III[1]. Kinetik des Salpetrigsäurezerfalls.

Von

E. Abel und H. Schmid.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 3. 28.)

Unsere orientierenden Versuche[1]) hatten gelehrt, dass ein Einblick in die chemische Kinetik des Salpetrigsäurezerfalls nur dann zu erhoffen ist, wenn jede zeitliche und örtliche Übersättigung seitens des Reaktionsprodukts NO innerhalb der Lösung streng ausgeschaltet bleibt, bzw. wenn sich die Reaktion durchgehend und dauernd unter wohldefiniertem NO-Druck abspielt. Des weiteren hatten sie gezeigt, dass diese Bedingung auf dem Wege der Gasdurchströmung nicht zu erfüllen ist. So galt es denn, ihr durch geeignete apparaturliche Massnahmen anderer Art gerecht zu werden.

1. Versuchsanordnung.

Die wohl nächstliegende Vorkehrung zur Aufhebung von Übersättigung, kräftige mechanische Durchrührung, erwies sich auf die Dauer als nicht durchführbar. Es bedurfte, wie wir feststellen konnten, je nach der Geschwindigkeit der Reaktion einer Tourenzahl von 2000 bis 4000 pro Minute, um des gewünschten Effekts gewiss zu sein. Eine derartige Umdrehungszahl brachte aber — nicht nur in Hinblick auf die praktisch allein in Betracht kommende Verwendung von Glas als Apparatmaterial — so vielerlei, zumeist durch Zufälligkeiten ausgelöste Missstände mit sich, dass auf diese Weise ein gesicherter Betrieb nicht zu erreichen war. Es war weniger die Stabilisierung des Rührers, welche Schwierigkeiten machte — diese konnte durch geeignete Führung und Zentrierung[2]) eines in Quecksilber laufenden Glockenrührers relativ einfach erzielt werden — als der Umstand, dass infolge der

[1]) I. und II. Mitt.: Z. physikal. Chem. **132**, 55. 1928. [2]) Die Zentrierung erfolgte durch eine auf die Tulpe der Glocke mittels Bleioxyd und Glycerin angekittete Messinghülse, die auch das geeignete Kugellager enthielt.

Zentrifugalkraft der Quecksilberabschluss längs der inneren Glockenwandungen gelegentlich versagte, so dass dann Luft in den Apparat einzutreten vermochte; auch das Verspritzen von Quecksilber erwies sich als recht misslich. War letzterer Übelstand durch eine Art Doppelglocke, deren Innentulpe das verspritzende Quecksilber auffing, behebbar, so wuchs hierdurch ersterer dank des dann unvermeidlich breiteren Baues der ganzen Rührapparatur, der erhöhte Umfangsgeschwindigkeit, also vermehrte Zentrifugalwirkung zur Folge hatte. Versuche, den nachteiligen Einfluss dieser letzteren durch eine Anordnung, wie sie schematisch etwa Fig. 1 zeigt, gewissermassen in ihr Gegenteil zu verkehren, indem hier das Quecksilber als Luftabschluss um so sicherer wirken musste, je schneller die Rotationsgeschwindigkeit war, scheiterten an der allzu grossen Zerbrechlichkeit einer solchen, auch glasbläserisch nicht ganz einfach herstellbaren Apparatur, die sich ansonsten recht gut bewährt hätte. Die Durchmischung selbst erfolgt am geeignetsten nach dem Prinzip der Zentrifugalgaspumpe[1]), die bei ihrer raschen Rotation *NO*-Gas, mit dem das Reaktionsgefäss gefüllt ist, durch eine oberhalb des Flüssigkeitsniveaus an dem hohlen Rührerstiel befindliche kleine Öffnung ansaugt und durch das Rührerquerrohr in feinen Blasen in die Flüssigkeit austreten lässt, wobei passend angebrachte Rippen das Mitrotieren der letzteren verhindern. Alle diese, wie gesagt, geeigneten, aber nicht immer verlässlichen Arbeitsweisen verliessen wir indessen, als wir in der Schüttelung des Reaktionsgefässes ein bequemes und zuverlässiges Mittel fanden, Übersättigung völlig auszuschalten. Im übrigen war die Mühe, die wir auf die Durchrührungsversuche angewendet hatten, keineswegs vergeblich; denn die Übereinstimmung, die wir in einer ganzen Reihe von Messungen unter verschiedentlichen Durchmischungsarten er-

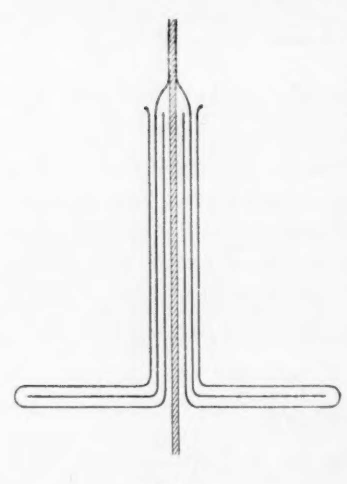


Fig. 1.

[1]) R. Luther und J. Plotnikow, Z. physikal. Chem. **61**, 513. 1908. Siehe auch W. Reinders und S. J. Vles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1. 1925.

zielten (vgl. Tabelle 1), bot uns Gewähr für tatsächliche Unabhängigkeit unserer Ergebnisse von der apparaturlichen Anordnung.

Das nach mannigfacher Abänderung schliesslich zur Schüttelung verwendete Reaktionsgefäss war ein etwa 350 cm³ fassender röhrenförmiger Behälter (Fig. 2), der mittels einer ihn ganz umfassenden, geeignet aufklappbaren Messinghülse in horizontaler Lage an einem in den Thermostaten versenkten Schlitten befestigt war, dessen Rahmen, auf vier Eschenholzfedern ruhend, mittels Motorantrieb in Gleitbewegung versetzt wurde. Der Geschwindigkeit der Gleitung war natürlich durch die Dimensionierung der Gesamtkonstruktion eine obere Grenze gesetzt; sie belief sich bei unserer Anordnung auf etwa 400 Hin- und Hergänge, also auf etwa 800 Stösse pro Minute, eine bei der nicht unbeträchtlichen trägen Masse, die in Schwung zu halten war, immerhin ansehnliche Leistung. Übrigens stellte sich heraus, wie ja auch durchaus plausibel ist[1]), dass bei gegebenem Gesamt- und bei gegebenem Flüssigkeitsvolumen (60 bis 100 cm³) eine optimale Tourenzahl existiert, die nicht mit der maximalen zusammenfällt, vielmehr in unserem Falle bei etwa 450 bis 500 Stössen pro Minute gelegen war.

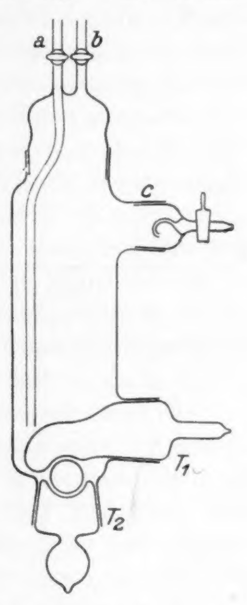


Fig. 2.

Das mit vier Glasschliffen versehene Schüttelungsgefäss enthielt ausser dem Gaszu- und -ableitungsrohr (*a* und *b*) und dem Bürettenanschlussrohr am Stutzen *c* zwei Tubusse T_1 und T_2, deren Ausnehmungen Raum für — trotz Schüttelung — gesicherte Lagerung einer kleinen Glaskugel (etwa 10 cm³ Inhalt) gewährten, in die jene Komponente eingeschmolzen wurde, die die Reaktion auszulösen hatte; letzteres wurde durch Drehung des Tubus T_1 und Zerquetschung der Kugel leicht bewirkt.

Die Reaktionsverfolgung geschah an Hand des entwickelten NO, das in unserem Falle, wo jede Übersättigung nachgewiesenermassen (vgl. später) ausgeschlossen war, das wohl geeignetste, weil bequemste Mass des Reaktionsfortschritts darstellt[2]). Zu diesem

[1]) Vgl. z. B. auch K. J. PEDERSEN, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2681. 1927.
[2]) Vgl. Teil II der vorausgegangenen Mitteilung.

Behufe waren zwei nach Bedarf parallel schaltbare, mit Wassermantel versehene Büretten mittels Vakuumschlauchs, der für die Gleitbewegung des Apparats Spielraum bot, mit dem nach aufwärts gerichteten Stutzen *c* verbunden. Abschlussflüssigkeit war in vereinzelten Fällen Quecksilber, zumeist aber bei Zimmertemperatur nahezu gesättigte $NaCl$-Lösung.

Der Versuchsgang gestaltete sich derart, dass nach Beschickung von Kugel- und Reaktionsgefäss zunächst stundenlang Stickstoff zur Vertreibung jeglicher Luftreste durch die gesamte Apparatur durchströmen gelassen wurde; hierauf erfolgte Füllung aller Apparatteile und Sättigung der Reaktionslösung mit NO unter Hindurchleiten von etwa 20 Litern dieses Gases bei einer Temperatur unterhalb der des Thermostaten, Einsenkung des Reaktionsgefässes in den letzteren, Ingangsetzung der Schüttelung und Einstellung in das Verteilungsgleichgewicht, kenntlich durch Konstanz des Bürettenniveaus; nun erst wurde die Kugel gebrochen und die Reaktion ausgelöst; zur Ausschaltung anfänglicher, durch die Zumischung hervorgerufener, unvermeidlicher Störungen wurde im allgemeinen die Zeit von der ersten Ablesung an gezählt.

Die Versuchstemperatur war durchweg 25° C. Die Reaktion wurde an der NO-Entwicklung verfolgt; die während t' seit Kugelbruch aus der Reaktionslösung entwickelten, bei der Bürettentemperatur und dem jeweiligen Barometerstand abgelesenen Kubikzentimeter NO wurden auf Millimole/Liter zersetzter salpetriger Säure (x bzw. $x^* \cdot 10^3$) umgerechnet (Faktor ϱ).

Für Schaffung der salpetrigen Säure (Anfangskonzentration a) bedienten wir uns je nach den Partnern, die ausserdem noch zugegen sein konnten oder sollten, der Kombinationen $NaNO_2 + H_2SO_4$, $NaNO_2 + HNO_3$, $Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4$, in welch letzterem Falle bei vorgegebener Stöchiometrie der Ausgangssubstanzen reine HNO_2-Lösung vorliegt[1]).

Voraussetzung für die Brauchbarkeit jedes einzelnen unserer Versuche war natürlich die Gewissheit über den Bestand ununterbrochenen zeitlichen und räumlichen Verteilungsgleichgewichts; hierfür ist das geeignete Kriterium die strenge Reproduzierbarkeit der Reaktions-

[1]) Rundgeklammerte Symbole bedeuten Grammole (Gramm-Formelgewichte) pro Liter, und zwar jene analytischen (Rest-) Gehalte, die nach Abzug des auf stöchiometrische HNO_2-Bildung entfallenden Anteils übrigbleiben. Eckige Klammerung bedeutet tatsächliche Konzentration der betreffenden Molgattung.

geschwindigkeit bei und trotz veränderter Durchrührungs- bzw.[1]) Schüttelungsgeschwindigkeit, und so ist denn in dieser und in den nachfolgenden Mitteilungen kein Versuch aufgenommen, bei welchem diese Reproduzierbarkeit nicht in verlässlicher Weise gewährleistet erscheint. Freilich bringt dieser Umstand mit sich, dass der Umfang des bearbeitbaren Konzentrationsgebiets von den Leistungsgrenzen der Apparatur[2]) nicht unabhängig ist, da ja zu der Reaktions- die Schüttelgeschwindigkeit jedesmal in ein geeignetes Verhältnis gesetzt werden muss, um den genannten Ansprüchen zu genügen. War solcherart nun aber auch die Weite des unserer Untersuchung zugänglichen Konzentrationsbereichs nicht unbeschränkt, vielmehr nach obenhin begrenzt durch solche Reaktionsgeschwindigkeiten, für die sich die maximale Durchschüttelungsgeschwindigkeit eben noch als hinreichend

Tabelle 1.

Apparat	Schüttelapparat		Rührapparat		
Tourenzahl pro Minute	220	390	1700	2200	3900
Flüssigkeitsvolumen, cm^3	59·3		178		
Zeit (Minuten)	Millimole *NO* pro Liter[3])				
1	—	—	1·81	2·12	1·84
2	—	4·45	3·62	4·20	3·69
3	6·20	5·90	5·38	5·90	5·52
4	7·76	7·79	6·79	7·52	7·05
5	9·18	8·77	8·22	8·90	8·54
6	9·30	9·77	9·48	10·25	9·76
7	—	10·47	10·65	11·35	11·03
8	—	11·96	11·80	12·40	12·13
9	—	12·95	12·95	13·40	13·10
10	13·1	14·0	13·95	14·35	14·16
11	14·2	15·2	—	15·22	—
12	—	—	15·75	15·95	—
13	—	16·5	16·60	16·66	16·60
14	—	17·0	17·35	17·25	17·35
15	17·4	17·9	18·06	17·75	17·65
16	—	18·9	18·75	18·20	18·30
20	—	21·7	21·30	—	—
28	25·0	25·1	25·3	—	—
30	26·3	26·1	26·3	—	—
35	28·3	—	28·3	—	—

[1]) Siehe S. 281. [2]) Siehe S. 281. [3]) Behufs Zuordnung zu gleichen Zeiten sind einzelne Zahlen durch Interpolation zwischen zwei nächst benachbarten gewonnen.

erwies, um die obige Voraussetzung zu verbürgen, so darf doch behauptet werden, dass unsere experimentellen Massnahmen in reichlichem Masse alle Variationen erlaubten, die der angestrebte Einblick in die Reaktionskinetik nötig oder wünschenswert machte.

In welchem Ausmasse sich die eingehaltenen Vorkehrungen als geeignet erwiesen, Unabhängigkeit der Messergebnisse von Apparatur und Tourenzahl zu verbürgen, zeigt beispielsweise Tabelle 1 (S. 283).

2. Reaktionsordnung in bezug auf HNO_2.

Um die für vorliegende Kinetik wohl in erster Reihe wesentliche Frage nach der Ordnung, mit welcher sich die salpetrige Säure an ihrer Selbstzersetzung beteiligt, zu beantworten, schien es vor allem angezeigt, diese Zersetzung möglichst rein herauszuschälen, sie also insbesondere von der Gegenreaktion der Bildung der salpetrigen Säure zu befreien. Dies ist der Fall bei Gegenwart von Nitrit[1]), das gemäss der — die gesuchte Kinetik offenbar nicht berührenden — Reaktionenfolge:

$$3\,HNO_2 = H^{\cdot} + NO_3' + 2\,NO + H_2O \qquad (1)$$

$$H^{\cdot} + NO_2' = HNO_2$$

$$2\,HNO_2 + NO_2' = NO_3' + 2\,NO + H_2O \qquad (1^*)$$

die $H^{\cdot}$-Ionen wegfängt und dadurch der Gegenreaktion praktisch den Boden entzieht. Freilich ist zu beachten, dass in den reaktionskinetischen Gleichungen mit der zeitlichen Veränderung x von HNO_2 als Variable an Stelle von $dx = \frac{3}{2}\,d(NO)$ infolge der geänderten Stöchiometrie $dx^* = d(NO)$ zu treten hat, so dass bei übereinstimmender Substratzusammensetzung $\frac{dx^*}{dt} = \frac{2}{3}\frac{dx}{dt}$.

Die aus den Versuchen Tabelle 2 bis 4 sich ergebende Ordnung n der Reaktion (1) in bezug auf HNO_2 wird aus nachfolgender Zusammenstellung deutlich:

Nummer des Versuchs	Zeitintervall	$n = \dfrac{\ln \Delta_2 x^* - \ln \Delta_1 x^*}{\ln (a - x^*)_{2\,\text{Mittel}} - \ln (a - x^*)_{1\,\text{Mittel}}}$
3, 1	0— 5′	3·93
	5—10′	4·21
3, 2	0— 5′	3·80
	5—10′	3·77
		Mittel: 3·93

[1]) Vgl. auch die vorangegangene Mitteilung.

Das gleiche Ergebnis resultiert natürlich auch bei Vergleich der Zeiten gleichen prozentischen Umsatzes, die sich verkehrt verhalten müssen wie die dritten Potenzen der Anfangskonzentrationen:

a	$t_{17\cdot5\%}$	prop. $\frac{1}{a^3}$
0·100	7	7
0·075	15·6	16·7
0·050	60	56

Der Zerfall der salpetrigen Säure verläuft somit **proportional der vierten Potenz** ihrer [tatsächlichen[1])] **Konzentration**; alle bisherigen — niedrigeren — Ordnungsangaben waren vorgetäuscht; der Umstand, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit der HNO_2 und daher auch die Bildungsgeschwindigkeit von NO so ausserordentlich schnell mit dem Gehalt an dem sich zersetzenden Stoffe ansteigt, muss bei der Rolle, welche das genannte Reaktionsprodukt spielt[2]), notwendig auf **zu niedrige** Ordnung führen, sofern nicht Sorge getragen ist, dass die Einstellungsgeschwindigkeit des Verteilungsgleichgewichts der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit nachzukommen vermag.

Tabelle 2 (Versuch Nr. 1).

$(HNO_2) = 0\cdot050$; $(SO_4'') = 0\cdot025$; $(NO_2') = 0\cdot243$. $\varrho = 0\cdot496$.

t Minuten	NO cm³	NO $(NO)\cdot10^3 = x^*\cdot10^3$	k_{partiell}
5	2·3	1·14	55
7	3·1	1·54	57
10	4·2	2·08	53
13	5·4	2·68	57
15	6·1	3·03	(40)
18	7·0	3·47	50
27	9·9	4·91	54
31	11·0	5·46	56
35	12·1	6·00	49
40	13·3	6·60	46
44	14·15	7·02	48
49	15·3	7·58	55
58	17·3	8·58	54
60	17·7	8·78	50
			Mittel: 50

[1]) Gesamtkonzentration (HNO_2) und tatsächliche Konzentration $[HNO_2]$ fallen, was die elektrolytische Dissoziation betrifft, hier in Anbetracht des Überschusses an NO_2' praktisch zusammen; vgl. S. 288. Dissoziation im Sinne der Zerfallsgleichung S. 297 kommt bei $p_{NO} \doteq 1$ Atm. praktisch nicht in Betracht. [2]) Vgl. die vorausgegangene Mitteilung.

Tabelle 3 (Versuch Nr. 2).

$(HNO_2) = 0{\cdot}075$; $(NO_2') = 0{\cdot}230$; $(NO_3') = 0{\cdot}075$. $\varrho = 0{\cdot}3835$.

t Min.	NO cm³	$(NO)\cdot 10^3 = x^*\cdot 10^3$	k_{partiell}
2	5·7	2·19	56
5	13·7	5·26	60
6	16·0	6·14	60
8	20·3	7·78	56
10	24·3	9·32	60
12	28·2	10·81	60
14	31·6	12·12	57
17	36·5	14·0	68
20	40·7	15·6	63
23	44·6	17·1	60
26	47·9	18·38	61
29	51·0	19·55	60
32	54·1	20·75	63
35	56·5	21·7	57
40	60·8	23·3	64
45	64·3	24·7	64
50	68·0	26·1	66
60	73·9	28·35	65
			Mittel: 61

Tabelle 4 (Versuch Nr. 3).

$(HNO_2) = 0{\cdot}100$; $(NO_2') = 0{\cdot}485$; $(SO_4'') = 0{\cdot}100$. $\varrho = 0{\cdot}5015$.

t Min.	NO cm³	$(NO)\cdot 10^3 = x^*\cdot 10^3$	k_{partiell}
5	27·3	13·7	56
7	34·9	17·5	56
9	41·3	20·7	54
10	44·0	22·1	60
12	49·5	24·8	57
15	56·8	28·5	65
17	60·6	30·4	57
20	66·2	33·2	65
23	71·0	35·6	66
27	76·6	38·5	66
29	79·0	39·6	57
34	84·2	42·2	67
40	89·4	44·8	61
44	92·6	46·5	(74)
49	95·8	48·0	61
53	98·3	49·3	66
60	102·0	51·2	67
			Mittel: 61

Bei sonst unveränderten Bedingungen, insbesondere also bei konstantem NO-Druck — dieser betrug durchweg, falls nicht Gegenteiliges vermerkt ist, rund 1 Atm.[1]) — lautet daher die Geschwindigkeitsgleichung der Reaktion (1*) bzw. (1) in der Richtung links → rechts[2]), also bei Ausschaltung der Gegenreaktion:

$$-\frac{d_1^*(HNO_2)}{dt} = \frac{dx^*}{dt} = k^*[HNO_2]^4 \overset{3)}{=} k^*(a-x^*)^4; \quad x^* = (NO)$$

bzw.

$$-\frac{d_1(HNO_2)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k[HNO_2]^4 \overset{3)}{=} k(a-x)^4; \qquad x = \frac{3}{2}(NO)$$

$$k^* = \frac{2}{3}k,$$

wobei in k^* bzw. k die Gesamtheit aller ausserhalb der HNO_2-Abhängigkeit liegenden, allfälligen sonstigen, hier aber invarianten Beziehungen

[1]) Vgl. S. 292. [2]) Dieser Richtung trägt der Index 1 bei d_1 Rechnung. [3]) Sofern $[HNO_2] \doteq (HNO_2)$; vgl. S. 288 und 298.

zusammengefasst sei. Dies gibt, integriert zwischen zwei mit 1 und 2 indizierten Wertepaaren:

$$k = \frac{1}{2(t_2 - t_1)}\left[\frac{1}{(a - x_2^*)^3} - \frac{1}{(a - x_1^*)^3}\right] = \frac{1}{3(t_2 - t_1)}\left[\frac{1}{(a - x_2)^3} - \frac{1}{(a - x_1)^3}\right].$$

Die Konstanz von k (vierte Kolonne) ist sehr befriedigend, sowohl innerhalb des gleichen als zwischen den verschiedenen Versuchen; vgl. auch S. 295.

Im übrigen lässt sich auch in nitritfreien Systemen die Reaktion (1) praktisch ungestört von der Gegenreaktion verfolgen, solange sich der Gehalt der Reaktionsprodukte in relativ engen Grenzen hält. Da, wie sich aus der Mitteilung IV ergeben wird, die Geschwindigkeit der Gegenreaktion von dem Produkte der $H^{\cdot}$- und NO_3'-Ionenkonzentration abhängig ist, wird das angestrebte Ziel in Reaktionslösungen, in denen auch nur einer dieser beiden Partner zu Anfang Null oder verschwindend klein ist, bei entsprechend mässigem Reaktionsumfange vollauf erreicht. Diese Bedingung ist in den Versuchen Tabelle 5 bis 7 erfüllt; sie enthalten einen Überschuss von $H^{\cdot}$-Ionen, die in Hinblick auf Zurückdrängung der HNO_2-Dissoziation analog NO_2' wirken, so dass auch hier die tatsächliche HNO_2-Konzentration mit der analytischen praktisch zusammenfällt.

Tabelle 5 (Versuch Nr. 4).
$(HNO_2) = 0{\cdot}0498$; $(H^{\cdot}) = 0{\cdot}1007$; $(SO_4'') = 0{\cdot}0752$. $\varrho = 0{\cdot}518$.

t Min.	NO cm³	$(NO) \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	k_{partiell}
1	0·55	0·285	0·427	
6	2·3	1·19	1·785	48
10	3·7	1·92	2·88	54
15	5·3	2·74	4·10	53
22	7·3	3·78	5·66	55
29	8·9	4·61	6·92	50
60	13·5	7·00	10·5	(41 [1])
				Mittel: 52

Bei anfänglichem Ausschluss der beiden Dissoziationsprodukte der salpetrigen Säure, von $H^{\cdot}$ und NO_2', lässt sich gleichgute Konstanz bei gleicher Berechnungsart nicht mehr erzielen. Bruttogemäss stellt sich die Zersetzung säure- und nitritfreier salpetriger Säure im Ver-

[1]) Gegenreaktion bereits nicht mehr vernachlässigbar.

Tabelle 6 (Versuch Nr. 5).
$(HNO_2) = 0{\cdot}075$; $(H^{\cdot}) = 0{\cdot}099$;
$(SO_4'') = 0{\cdot}087$. $\varrho = 0{\cdot}762$.

t Min.	NO cm³	$(NO)\cdot 10^3$	$x\cdot 10^3$	k_{partiell}
1	1·6	1·22	1·83	
3	3·8	2·89	4·35	47
5	5·9	4·50	6·75	52
7	7·7	5·87	8·8	50
10	10·1	7·70	11·55	52
12	11·5	8·76	13·15	52
15	13·3	10·15	15·23	51
20	15·7	11·98	18·0	48
25	17·8	13·58	20·4	50
29	19·2	14·65	22·0	48
34	20·7	15·80	23·7	46
40	22·4	17·10	25·65	51
52	25·0	19·05	28·6	47
60	26·4	20·10	30·1	(44)
			Mittel:	49

Tabelle 7 (Versuch Nr. 6).
$(HNO_2) = 0{\cdot}100$; $(H^{\cdot}) = 0{\cdot}105$;
$(SO_4'') = 0{\cdot}100$. $\varrho = 0{\cdot}514$.

t Min.	NO cm³	$(NO)\cdot 10^3$	$x\cdot 10^3$	k_{partiell}
1	5·35	2·75	4·12	
3	13·75	7·08	10·62	(44)
5	21·05	10·83	16·25	50
7	26·45	13·6	20·4	47
9	31·45	16·2	24·3	54
12	37·65	19·35	29·0	54
20	48·35	24·85	37·3	53
24	52·15	26·8	40·2	52
29	56·65	29·1	43·6	60
36	61·25	31·5	47·2	58
42	64·25	33·0	49·5	54
61	71·45	36·7	55·0	58
			Mittel:	54

gleich zu säure- und nitrithaltiger gleicher analytischer Konzentration so dar, dass die Zersetzung erheblich langsamer verläuft, dass ferner $H^{\cdot}$- und NO_2'-Ion (scheinbar) katalytisch wirken, und zwar in solcher Weise, dass mit zunehmender $H^{\cdot}$- bzw. NO_2'-Konzentration diese „katalytische“ Wirkung schnell absinkt; in Wirklichkeit ist es die durch $H^{\cdot}$- bzw. NO_2'-Ion erzielte Zurückdrängung der HNO_2-Dissoziation, die für beide Erscheinungen, deren Entwirrung sich nicht ganz einfach gestaltete, verantwortlich zu machen ist; denn wenn auch HNO_2 eine schwache Säure ist — sie ist immerhin etwa 25 mal stärker als Essigsäure —, so wirken sich selbst geringfügige Veränderungen der geschwindigkeitbestimmenden HNO_2-Konzentration $[HNO_2]$ im vorliegenden Falle, wo diese Konzentration die Geschwindigkeit mit ihrer vierten Potenz beeinflusst, merklich aus. Anwesenheit von über die HNO_2-Stöchiometrie hinausgehenden $H^{\cdot}$- oder NO_2'-Ionen hat also[1] infolge Zurückdrängung der Dissoziation eine Erhöhung der Zerfallsgeschwindigkeit zur Folge, wobei dieser Erhöhung praktisch alsbald eine Grenze gesetzt ist, sobald nämlich praktisch die gesamte HNO_2 undissoziiert vorliegt.

Im gleichen Sinne betätigen sich auch die $H^{\cdot}$-Ionen, die HNO_2 bei ihrer Zersetzung nach Gleichung (1) liefert, und diese Wirkungs-

[1]) Abgesehen von dem Einfluss der ionalen Konzentration; siehe S. 294.

weise wird naheliegenderweise besonders deutlich, wenn reine HNO_2-Lösung vorliegt. Diese autokatalysiert sich gewissermassen dann in der genannten Richtung, und es muss bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante dieser Wirkungsweise im Wege der Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse Rechnung getragen werden[1]).

Ist K'_{HNO_2} die (klassische) Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure und ist ξ ihr dissoziierter Anteil bei der Gesamtkonzentration $a-x$, so ist:

$$\frac{\left(\frac{x}{3}+\xi\right)\xi}{a-x-\xi}=\frac{K_{HNO_2}}{f^{\cdot}f'}=K'_{HNO_2}$$

($f^{\cdot}$ und f' sind die Aktivitätskoeffizienten von $H^{\cdot}$- und NO'_2-Ion) und daher die zur Zeit t vorhandene Konzentration $[HNO_2]$:

$$[HNO_2]=a-x-\xi$$
$$=\frac{1}{6}\left(6a-5x+3K'_{HNO_2}-\sqrt{(3K'_{HNO_2}+x)^2+36K'_{HNO_2}(a-x)}\right),$$

so dass sich für k ergibt:

$$k=\frac{1296}{t_2-t_1}\int_1^2\frac{dx}{\left[6a-5x+3K'_{HNO_2}-\sqrt{(3K'_{HNO_2}+x)^2+36K'_{HNO_2}(a-x)}\right]^4}.$$

Die Notwendigkeit solcher Rechnungsart — k wurde durch graphische Integration ermittelt — tritt, wie bereits bemerkt, dort besonders hervor, wo von Lösungen ausgegangen wird, die dank der Herstellung aus (äquivalenten Mengen) $Ba(NO_2)_2+H_2SO_4$ ursprünglich lediglich HNO_2 enthalten (Tabelle 8, S. 290).

Als Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure wurde $K'_{HNO_2}=5\cdot10^{-4}$ [2]) genommen; K'_{HNO_2} und K_{HNO_2} fallen im vorliegenden Falle praktisch zusammen.

---

[1]) Recht eigenartig dokumentieren sich diese Dissoziationsverhältnisse bei Vorlage einer im Vergleich zur Stöchiometrie von (1*) unzulänglichen NO'_2-Konzentration. Dann wirkt zunächst im Umfange von (1*) der Verbrauch von NO'_2 verzögernd, nach dessen Aufbrauch die Bildung von $H^{\cdot}$ — im Umfange von (1) — beschleunigend.

[2]) M. Schümann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 527. 1900. A. A. Blanchard, Z. physikal. Chem. **41**, 681. 1902. E. Bauer, Z. physikal. Chem. **56**, 223. 1906. Siehe auch P. Ch. Rây, M. L. Dey und J. Ch. Ghoch, J. Chem. Soc. London **3**, 413. 1917. H. Pick, Z. Elektrochem. **26**, 182. 1920. A. Klemenc und F. Pollak, Z. physikal. Chem. **101**, 150. 1922. W. Reinders und S. J. Vles, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 1. 1925.

Tabelle 8 (Versuch Nr. 7 und Nr. 8).

$(HNO_2) = 0.050$			$(HNO_2) = 0.100$		
t (Min.)	$x \cdot 10^3$	k	t (Min.)	$x \cdot 10^3$	k_{partiell}
10	1·48		1	3·24	
24	3·76	47	4	11·25	47
28	4·33	47	7	17·2	46
33	5·17	49	10	22·0	47
40	6·04	48	13	25·9	47
47	6·84	48	17	30·0	45
55	7·55	46	20	32·4	42
60	8·00	45	23	34·6	44
		Mittel: 47			Mittel: 45

Bei Gegenwart von Sulfat, wie solches im allgemeinen zugegen ist, stammend von der Umsetzung von Alkalinitrit und Schwefelsäure, werden die Verhältnisse noch wesentlich komplizierter. Dann konkurriert um das entstehende $H^{\cdot}$-Ion nicht nur NO_2'-Ion, sondern auch SO_4''-Ion (unter Bildung von HSO_4'), ein Effekt, der eben wegen der hohen Potenz, mit welcher HNO_2 in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, bereits deutlich in Erscheinung tritt, und dessen Berücksichtigung durchaus notwendig ist, um die Kinetik sachgemäss erfassen zu können. Unter diesen Umständen berechnet sich die NO_2'-Ionenkonzentration ξ der salpetrigen Säure, wenn b die anfängliche (analytische) Bisulfat-, s die anfängliche (analytische) Sulfatkonzentration, und ζ die $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration bedeutet, aus:

$$\frac{\zeta\xi}{a-x-\xi} = K'_{HNO_2}; \quad \frac{\zeta\left(s-\frac{x}{3}+(\zeta-\xi)^{1)}\right)}{b+\frac{x}{3}-(\zeta-\xi)} = K'_{HSO_4'} = \frac{K_{HSO_4'}f'}{ff''}.$$

$K_{HSO_4'}$, die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe der Schwefelsäure, ausgedrückt in Aktivitäten, ist im Mittel $1{\cdot}15 \cdot 10^{-2}$ [2]). Da indessen über die Aktivitätskoeffizienten in dem von uns benützten Gebiete der ionalen Konzentrationen wenig Sicheres bekannt ist, so rechneten wir mit $K'_{HSO_4'} = 3 \cdot 10^{-2}$, der Dissoziationskonstante [3]) im

[1]) Dieses Glied kann gegenüber dem ersten im allgemeinen vernachlässigt werden. [2]) M. S. Sherill und A. A. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. 48, 1861. 1926. [3]) A. A. Noyes und A. A. Stewart, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1160. 1910. J. N. Kolthoff, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 216. 1923. Ferner A. A. Noyes, Carnegie Inst. publ. 63, 274. 1907. R. Luther, Z. Elektrochem. 13, 294. 1907. 14, 829. 1908. C. Drucker, Z. physikal. Chem. 96, 382. 1920. Vgl. auch M. S. Sherill und A. A. Noyes, loc. cit.

klassischen Sinne. Da das Verhältnis $\frac{(HNO_2)}{[HNO_2]}$ im allgemeinen im Umfange unseres Reaktionsausmasses nicht stark variiert, so werteten wir — zur Vermeidung der sonst sehr umständlichen Integration — die Geschwindigkeitskonstante k in der Regel so aus, dass wir die Integration unter Ersatz von $[HNO_2]$ durch (HNO_2) durchführten und das Mittel der so erhaltenen, nicht stark variierenden, aber natürlich viel zu niedrigen[1]) Beträge durch Multiplikation mit $\left(\frac{(HNO_2)}{[HNO_2]}\right)^4$ „korrigierten". Wo diese Berechnungsweise nicht angängig war, rechneten wir differentiell unter Ermittlung von $a - x - \xi$ für jede einzelne Ablesung; Tabelle 9 zeigt durch die Gegenüberstellung von (k), er-

Tabelle 9 (Versuch Nr. 9).
$(HNO_2) = 0{\cdot}100$; $(H^{\cdot}) = 0{\cdot}0025$; $(SO_4'') = 0{\cdot}0512$.

t (Min.)	$x \cdot 10^3$	$(k)_{\text{partiell}}$	k_{partiell} [2])
1	2·71		
2	5·43	32	48
3	8·06	34	52
4	10·20	31	46
5	12·35	35	50
6	14·23	35	48
7	16·0	31	47
8	17·7	38	50
10	20·9	37	52
12	23·6	37	50
14	26·0	38	48
16	28·1	38	49
19	31·2	41	55
22	33·6	38	50
26	36·7	45	56
			Mittel: 50

halten unter Identifizierung von $[HNO_2]$ und (HNO_2), und k, wie stark geschwindigkeitbestimmend sich derart die Veränderung in der HNO_2-Dissoziation auszuwirken vermag, veranschaulicht also die „Autokatalyse"[3]) durch die entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen. Weitere Versuche — und

[1]) Die so erhaltenen Werte sind um so niedriger, je niedriger die HNO_2-Konzentration und je grösser der Gehalt an (SO_4'') ist; siehe Tabelle 10. [2]) Berechnet nach: $k = \frac{\Delta x}{\Delta t\,(a - x - \xi)_M^4}$. [3]) Wir schreiben „Autokatalyse", weil die $H^{\cdot}$-Ionen nur scheinbar (indirekt) katalytisch wirken. Im übrigen drückt sich dieser Effekt wohl durch eine Verminderung der zeitlichen Geschwindigkeitsabnahme, der Natur der Sache nach aber nicht durch eine Geschwindigkeitszunahme aus.

zwar der Raumersparnis halber bloss deren Ergebnisse — finden sich in Tabelle 10 zusammengestellt. Sind HSO_4'- bzw. $H^{\cdot}$-Ionen von Anfang an in hinreichendem Masse zugegen, so verringert sich natürlich, bzw. verschwindet der Unterschied zwischen (k) und k, wie die Tabelle 10 erkennen lässt.

Tabelle 10.

Nr.	(HNO_2)	(SO_4'')	$(H^{\cdot})$ [1]	(k)	k [2]
10	0·025	0·0128	0·0006	21	42
11	0·050	0·0256	0·0012	32	55
12	0·050	0·100	0·0006	22	45
13	0·050	0·276	0·0006	15	52
14	0·050	0·275	0·0600	46	59
15	0·050	0·0512	0·0525	50	50
16	0·050	0·100	0·150	52	52

Ein Gehalt von 0·025 norm. ist etwa die untere Grenze, bei der die Zersetzung von HNO_2 noch mit hinreichender Genauigkeit verfolgbar ist; hier wurden pro Stunde etwa $1^1/_4$ cm³ NO entwickelt; noch verdünntere Säuren können unter den eingehaltenen Bedingungen (p_{NO} = 1 Atm.) innerhalb erheblicher Zeiträume als praktisch stabil angesehen werden; demgegenüber zersetzt sich eine 0·100 norm. HNO_2-Lösung rund 250 mal schneller, d. h. so rasch, dass bei einer weiteren Steigerung des Gehalts die Einstellungsgeschwindigkeit des Verteilungsgleichgewichts zwischen Atmosphäre und Lösung der Reaktionsgeschwindigkeit nur sehr schwer, in unserer Apparatur kaum mehr nachzukommen vermag[3]); so zerfällt unter sonst gleichen Bedingungen eine 0·5 norm. salpetrige Säure bereits so stürmisch, dass sie, wie sich leicht errechnen lässt, in etwa 40 Sekunden zur Hälfte zersetzt ist.

3. Reaktionsordnung in bezug auf NO.

In unserer ersten Mitteilung wurde die geschwindigkeitbestimmende Rolle des Reaktionsprodukts NO aufgezeigt. Zur quantitativen Formulierung war der Druck des im Verteilungsgleichgewicht stehenden NO-Druckes zu variieren. Dies geschah so, dass, nach Füllung der ganzen Apparatur mit NO, auf den betreffenden Druck p_{NO} durch Evakuierung eingestellt und dieser durch Schaffung der geeigneten, sorgfältig nachregulierten Quecksilberniveaudistanz in den beiden Bürettenschenkeln dauernd aufrecht erhalten wurde. Der abgelesene

---

1) Abzüglich HNO_2—$H^{\cdot}$. 2) Vgl. im übrigen S. 294. 3) Vgl. S. 281.

Barometerstand b war hierbei um den herrschenden Wasserdampfdruck[1]) zu korrigieren. Die Versuche, von denen der Kürze halber wieder nur einer (Tabelle 11) in seinem Verlaufe wiedergegeben ist, seien in Tabelle 12 zusammengefasst. Zur gesicherten Ausschaltung jedes Einflusses der Gegenreaktion wurde die Geschwindigkeit auch hier zunächst in der Gestalt von (1*), also in Gegenwart von Nitrit untersucht; da, wie später noch gezeigt wird, die ionale Konzentration der Lösung auf den Betrag der Konstante nicht ohne Einfluss ist, empfiehlt es sich, nur Versuche mit (annähernd) gleicher ionaler Konzentration miteinander in Vergleich zu setzen.

Tabelle 11 (Versuch Nr. 17).

$(HNO_2) = 0{\cdot}0250$; $(NO_2') = 0{\cdot}306$. $b = 378$ mm; $\varrho = 0{\cdot}251$.

t Minuten	NO cm³ 25°, 378 mm	NO $(NO)\cdot 10^3 = x^* \cdot 10^3$	k[2])
3	1·5	0·38	
14	3·2	0·80	(164)
26	6·3	1·58	239
50	10·3	2·59	233
65	12·8	3·21	241
89	15·6	3·91	231
104·5	17·5	4·39	235
121	19·9	4·99	247
			Mittel: 237

Tabelle 12.

Nr.	(HNO_2)	(NO_2')	(NO_3')	b mm Hg	p_{NO} mm Hg	p_{NO} Atm.	k	$k \cdot p_{NO}^2 = k_1$
17	0·025	0·306	—	378 (17, 18)	356	0·47	237 } 231	51
18	0·040	0·306	—				225 } 231	
19	0·025	0·306	—	239	217	0·286	675	55
2	0·075	0·230	0·075	756	746	0·98	61	58
20	0·040	—	—	387	368	0·495	207[3])	49
7	0·050	—	—	743	733	0·965	47	44

[1]) Je nachdem Quecksilber oder gesättigte $NaCl$-Lösung Sperrflüssigkeit ist, wird dieser durch den Dampfdruck der Reaktions- bzw. Kochsalzlösung bestimmt. Im ersteren Falle wurde Sorge getragen, die Bürettentemperatur auf der des Thermostaten (25°) zu halten. [2]) In totaler Berechnung, um Unsicherheiten in den Einzelwerten, wie sie hier aus naheliegenden Gründen kaum vermeidlich sind, auszugleichen. [3]) Berechnet unter Berücksichtigung der HNO_2-Dissoziation nach Formel S. 289.

Dieser Vergleich zeigt scharf, dass k verkehrt proportional p_{NO}^2 ist:

$$k = \frac{k_1}{p_{NO}^2};$$

die Geschwindigkeit der HNO_2-Zersetzung ist demnach — unter sonst übereinstimmenden Bedingungen — verkehrt proportional dem Quadrate des Stickoxyddruckes bzw. der Stickoxydkonzentration. Das Reaktionsprodukt NO verzögert also in hohem Masse die Reaktionsgeschwindigkeit — sofern dessen Anreicherung nicht hintangehalten wird —, wirkt somit in ausserordentlicher Weise negativ autokatalytisch. Mit abnehmendem (zwischen Lösung und Gasraum ausgeglichenem) Partialdruck an NO muss daher die Zersetzungsgeschwindigkeit — bei sonst unveränderten Bedingungen, also bei gleichem $[HNO_2]$[1]) — theoretisch über alle Grenzen wachsen, eine Sachlage, die mit den experimentellen Befunden von A. Klemenc und F. Pollak[2]) in bestem Einklange steht.

Dieser Zusammenhang erklärt nun vollends die bisherigen Fehlergebnisse: einerseits den Umstand, dass die geringste Übersättigung an NO bereits stark geschwindigkeithemmend wirkt, dass also bei dessen ausgeprägter Tendenz zu Übersättigung auf dauernden und unverzögerten Verteilungsausgleich ganz besonders geachtet werden muss, und andererseits wohl die Aussichtslosigkeit, diesen Effekt durch Durchleitung eines (reaktionsfremden) Gases erzielen zu wollen; denn je schneller der Gasstrom, desto — um vieles — schneller die Reaktionsgeschwindigkeit, desto — um vieles — schneller also auch die Nachbildung von NO, der die Geschwindigkeit des Gasstromes alsbald nicht mehr nachzukommen vermag.

4. Einfluss der ionalen Konzentration.

Von allen übrigen Reaktionsteilnehmern ist die Geschwindigkeit des HNO_2-Zerfalls unabhängig. Dies geht bereits aus den vorstehenden Ausführungen mit voller Klarheit hervor; man vgl. hinsichtlich des $H^{\cdot}$-Ions etwa die Versuche Nr. 7 ($[H^{\cdot}] = 0$), Nr. 15 ($[H^{\cdot}]$[3]) $= 0{\cdot}025$) und Nr. 16 ($[H^{\cdot}]$[3]) $= 0{\cdot}080$); hinsichtlich des NO_2'-Ions die Versuche Nr. 1 ($[NO_2'] = 0{\cdot}243$) und Nr. 3 ($[NO_2'] = 0{\cdot}485$); hinsichtlich des NO_3'-

[1]) Vgl. im übrigen S. 298. [2]) A. Klemenc und F. Pollak, Z. physikal. Chem. **101**, 150. 1922. [3]) Klassisch berechnet.

Ions die Versuche Nr. 1 ($[NO_3'] = 0$) und Nr. 2 ($[NO_3'] = 0{\cdot}075$), ferner auch[1]) Nr. 21 (Tabelle 13) ($[NO_3'] = 0{\cdot}30$).

Vom Elektrolytgehalt bzw. von der ionalen Konzentration $j\left(=\sum c_i z_i^2\right)$ wird der Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante k_1 beeinflusst, allerdings für mittlere Elektrolytgehalte in nicht sehr beträchtlicher Weise. In diesem Zusammenhang erschien uns die Frage nach einer eventuellen spezifischen Ionenwirkung, insbesondere seitens NO_2' bzw. NO_3' von Belang; eine solche ist nicht vorhanden (Tabelle 13).

Tabelle 13.

Nr.	(HNO_2)	$(H^{\cdot})$	(NO_2')	(NO_3')	(SO_4'')	j	k_1
21	0·075	0·0009	—	0·301	—	0·60	51
22	0·075	—	0·750	—	—	1·50	70
23	0·050	—	1·218	—	0·025	2·59	76
24	0·050	—	0·300[4])	0·918	0·025	2·59	78

Tabelle 14.

Nr.	j	k_1	Nr.	j	k_1	Nr.	j	k_1
8	0	42	9	0·30	46	2	0·61	59
7	0	44	5	0·30	46	1	0·63	(48)
20	0	49	16	0·32	49	3	1·27	57
11	0·15	51	6	0·36	50	14	1·43	53
15	0·20	46	21	0·60	51[5])	22	1·50	70
4	0·25	50	17, 18, 19	0·61	55[6])	23	2·59	76
						24	2·59	78

Tabelle 14 vereinigt unsere Versuche[2]), geordnet nach steigender ionaler Konzentration[3]); man erkennt, dass mit letzterer — abgesehen von Schwankungen, wie sie bei der Schwierigkeit der Messungen wohl unvermeidlich sind — k_1 symbat geht, dass also die Zersetzungsgeschwindigkeit der salpetrigen Säure mit **wachsender Elektrolytkonzentration** (leicht) **anwächst**. Die graphische Darstellung

---

[1]) Unter Beachtung des Einflusses der ionalen Konzentration; vgl. weiter unten. [2]) Die Versuche, bei denen der SO_4''-Einfluss eine starke Korrektur nötig machte (vgl. S. 290), sind nicht mit aufgenommen. [3]) Gerechnet unter Zugrundelegung „klassischer" Dissoziation, wie dies für vorliegenden Zweck angängig ist. [4]) Um bei der hohen NO_3'-Konzentration die Gegenreaktion auszuschalten, musste Reaktion (1) in Gestalt von (1*), also in Gegenwart von Nitritüberschuss verfolgt werden. [5]) Bezogen auf die Anfangswerte, woselbst die Gegenreaktion noch unberücksichtigt bleiben kann. [6]) Mittel aus $k_1 = 51, 55, 58$.

(Fig. 3) zeigt, dass dieser Anstieg innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebiets ohne Zwang als linear angesehen werden kann, und zwar in der Form:

$$k_1 = 46 + 11\,j.$$

Es liegt nahe, diesen ionalen Einfluss dahin zu deuten, dass primär eine „Aussalzung" des Stickoxyds in der Lösung statthat, dass es

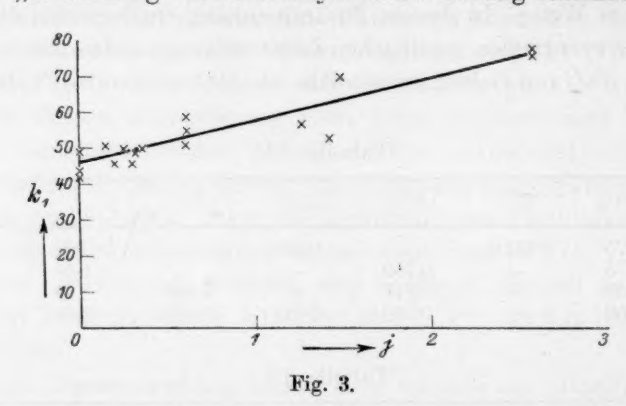


Fig. 3.

also — bei gleichem NO-Druck — die Verminderung der NO-Löslichkeit ist, die die Geschwindigkeitserhöhung bewirkt; eine diesbezügliche Detailuntersuchung ist im hiesigen Institute im Gange.

5. Geschwindigkeitsgleichung und Reaktionsmechanismus.

Mithin lautet die Geschwindigkeitsgleichung für den Zerfall der salpetrigen Säure (unter Ausschaltung der Gegenreaktion) bei (praktisch) konstanter ionaler Konzentration:

$$-\frac{d_1\,(HNO_2)}{dt} = k_1 \frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2} = (k_1^0 + l_1 j) \frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2},$$

bzw.

$$= k_1 \beta^2 \frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2} = (k_1^0 \beta^2 + l_1 \beta^2 j) \frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2} = (k_{1,c}^0 + l_{1,c}\, j) \frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2}$$

wo p_{NO} der mit der Lösung im Verteilungsgleichgewicht stehende NO-Partialdruck, $[NO]$ $(=(NO))$ die NO-Konzentration in der Lösung, α der Bunsensche Absorptionskoeffizient und $\beta = \frac{\alpha}{22\cdot 42}$ bedeuten. Legt man keinen konstanten NO-Druck vor, so erhält man für die beiden Extremfälle praktisch dauernder, unverzögerter und praktisch vollkommen gehemmter Verteilungseinstellung zwischen Gas- und Lösungsraum (Volumverhältnis φ):

$$\frac{d_1 x}{dt} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \left(\beta + \frac{\varphi}{RT}\right)^2 k_1 \frac{(a-x)^4}{x^2},$$

bzw.

$$\frac{d_1 x}{dt} = \left(\frac{3}{2}\right)^2 \beta^2 k_1 \frac{(a-x)^4}{x^2},$$

wenn a die Zahl der anfänglichen, x die Zahl der zur Zeit t zersetzten Mole HNO_2 pro Liter bedeutet, und die salpetrige Säure als praktisch völlig undissoziiert[1]) angesehen werden darf, $[HNO_2]$ also durch (HNO_2) ersetzt werden kann. Bei gegebenem Zersetzungsgrad der salpetrigen Säure liegt also je nach der Versuchsanordnung[2]) die tatsächliche Zersetzungsgeschwindigkeit zwischen diesen beiden, durch obige Gleichungen gegebenen Extremwerten. Für diese beiden Grenzfälle gibt die Integration:

$$t = \frac{1}{3k_1'}\left(\frac{a^2 - 3x(a-x)}{(a-x)^3} - \frac{1}{a}\right),$$

wo für k_1' einer der beiden obigen Koeffizienten einzusetzen ist.

Für 25° $[a = 0{\cdot}04323$[3]), $\beta = 0{\cdot}00193]$ ist

$$k_1^0 = 46, \quad l_1 = 11, \quad k_{1,c}^0 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}, \quad l_{1,c} = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$$

$$k_1' = (46 + 11j)(2{\cdot}9 + 61{\cdot}3\varphi)^2 \cdot 10^{-6} \text{ bzw. } = (382 + 92j)\cdot 10^{-6}.$$

Der der erhaltenen Geschwindigkeitsgleichung zugrunde zu legende Reaktionsmechanismus ist nun ein sehr durchsichtiger und in diesem Sinne wohl ein eindeutiger. $\frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2}$ bzw. $\frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2}$ ist offenbar ein Mass der N_2O_4-Konzentration $[N_2O_4]$, die nach der Reaktionsgleichung:

$$4\,HNO_2 \rightleftarrows N_2O_4 + 2\,NO + 2\,H_2O,$$

deren Gleichgewichtskonstante:

$$\frac{[N_2O_4]\,p_{NO}^2}{[HNO_2]^4} = \Gamma$$

sei, mit $[HNO_2]$ und p_{NO} bzw. $[NO]$ im Gleichgewicht steht:

$$[N_2O_4] = \Gamma \frac{[HNO_2]^4}{p_{NO}^2}.$$

Somit ist **geschwindigkeitbestimmend** lediglich der Gehalt $[N_2O_4]$ an **Stickstofftetroxyd**, gemäss dem Vorgange:

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_2 + H^{\cdot} + NO_3';$$

---

1) Vgl. auch S. 298. 2) Vgl. die vorausgegangene Mitteilung. 3) L. W. WINKLER, Z. physikal. Chem. **9**, 171. 1891. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1408. 1901.

es ist das Zeitmass der Hydrolyse von N_2O_4, das das Zeitmass des Salpetrigsäurezerfalls bestimmt:

$$-\frac{d(HNO_2)}{dt} = \varkappa[N_2O_4] = \varkappa_p\, p_{N_2O_4}{}^{1)} = \varkappa\Gamma\frac{[HNO_2]^4}{p^2_{NO}} = \varkappa_p\Gamma_p\frac{[HNO_2]^4}{p^2_{NO}}$$
$$= k_1\frac{[HNO_2]^4}{p^2_{NO}},$$

wo
$$\Gamma_p = \frac{p_{N_2O_4}p^2_{NO}}{[HNO_2]^4}.$$

Primär ist also der Salpetrigsäurezerfall bloss von der N_2O_4-Konzentration abhängig; erst obiges, praktisch sich unmessbar schnell einstellendes Gleichgewicht, in welchem N_2O_4 mit HNO_2 und NO steht, schafft — sekundär — Abhängigkeit von diesen beiden Partnern.

Dieses Gleichgewicht lässt sich auf thermodynamischer Grundlage berechnen. Aus den von H. Pick[2]) ermittelten Normalpotentialen:

$$HNO_2 + H^{\cdot} = NO + H_2O + \oplus \qquad + 0{\cdot}98\,V$$
$$N_2O_4 + 2H^{\cdot} = 2HNO_2 + 2\oplus \qquad + 1{\cdot}07(5)\,V$$

folgt
$$\Gamma_p = 10^{\frac{0{\cdot}98 - 1{\cdot}07(5)}{0{\cdot}0296}} \doteq 8\cdot 10^{-4},$$

daher $\varkappa_p = \frac{k_1}{\Gamma_p} \doteq 6\cdot 10^4$, und unter der — wohl nicht unberechtigten — Voraussetzung, dass der (reine) Absorptionskoeffizient von N_2O_4 etwa von der Grössenordnung desjenigen von NO (und der übrigen Gase) ist, $\varkappa \sim 10^7$ bis 10^8 ($\Gamma \sim 10^{-6}$). Somit ergibt sich für die Hydrolysegeschwindigkeit von Stickstofftetroxyd (bei Ausschaltung der Gegenreaktion) unter Berücksichtigung, dass

$$-d_1[N_2O_4] = -\frac{1}{3}d_1(HNO_2):$$
$$-\frac{d_1[N_2O_4]}{dt} \doteq 2{\cdot}10^4 p_{N_2O_4} \doteq \text{etwa } 10^7[N_2O_4].$$

Der Bestand obigen Gleichgewichts kann unter Umständen den Betrag von $[HNO_2]$ bei gegebenem (HNO_2) merklich beeinflussen. Dies wird, wie man leicht erkennt, um so mehr der Fall sein, je höher der Salpetrigsäuregehalt (HNO_2) und je niedriger der Stickoxyddruck ist. So darf bei 0·1 norm. HNO_2 nur bis etwa $p_{NO} = 10^{-3}$ Atm., bei 0·01 norm. HNO_2 nur bis etwa $p_{NO} = 10^{-5}$ Atm. von diesem Aufbrauche an HNO_2 abgesehen werden, der, wegen der hohen Potenz von $[HNO_2]$

[1]) Unter Voraussetzung unmessbar schneller Einstellung des N_2O_4-Verteilungsgleichgewichts. [2]) H. Pick, Z. Elektrochem. 26, 182. 1920.

in der Geschwindigkeitsgleichung, dann alsbald, wie bereits an anderer Stelle[1]) ausgeführt worden ist, besonders deutlich in Erscheinung treten muss.

6. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Geschwindigkeit des Salpetrigsäurezerfalls nach der Reaktion:

$$3\,HNO_2 \rightarrow H^{\cdot} + NO_3' + 2\,NO + H_2O \qquad (1)$$

ist — bei Ausschaltung der Gegenreaktion[2]) — proportional der vierten Potenz des undissoziierten Anteils der salpetrigen Säure und verkehrt proportional dem Quadrate der Stickoxydkonzentration in der Lösung, bzw. — bei Bestand von Verteilungsgleichgewicht zwischen Gasraum und Reaktionslösung — verkehrt proportional dem Quadrate des lastenden Stickoxydpartialdruckes (p_{NO}).

2. Der Geschwindigkeitskoeffizient steigt mit steigender ionaler Konzentration (j); der bezügliche Zusammenhang ist praktisch ein linearer.

3. Demgemäss folgt der Salpetrigsäurezerfall der Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d_1\,(HNO_2)}{dt} = (k^0_{1,c} + l_{1,c}\,j)\,\frac{[HNO_2]^4}{[NO]^2}\,,$$

bzw.

$$-\frac{d_1\,(HNO_2)}{dt} = (k^0_1 + l_1\,j)\,\frac{[HNO_2]^4}{p^2_{NO}}\,,$$

wenn runde Klammerung die analytische, eckige Klammerung die tatsächliche Konzentration der betreffenden Molgattung bedeutet.

Für 25° ist $k^0_{1,c} = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$, $l_{1,c} = 4{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$, $k^0_1 = 46$, $l_1 = 11$, sofern die Konzentration in Molen (Gramm-Formelgewichten) pro Liter und die Zeit in Minuten ausgedrückt wird.

4. Infolge der hohen Potenz, mit welcher $[HNO_2]$ in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, macht sich der Dissoziationsgrad der salpetrigen Säure insbesondere dann bemerkbar, wenn nicht überschüssige $H^{\cdot}$- bzw. NO_2'-Ionen zugegen sind, die die Dissoziation zurückdrängen; bei Gegenwart von SO_4''-Ion konkurriert auch dieses in bemerklicher Weise um $H^{\cdot}$-Ion. Im Bruttoverhalten drückt sich diese Sachlage dahin aus, dass einerseits säure- und nitritfreie, bzw. sulfathaltige salpetrige Säure (in Ansehung ihrer Gesamtkonzentration) ver-

---

[1]) S. 288. [2]) Gekennzeichnet durch den Index 1. Über die Sachlage bei Berücksichtigung der Gegenreaktion vgl. die demnächst erscheinenden Mitteilungen IV und V.

langsamt zerfällt und $H^{\cdot}$- und NO_2'-Ionen scheinbar katalytisch wirken, wobei diese Wirkung in ihrer Konzentrationsabhängigkeit sehr schnell abfällt, und dass sich andererseits reine salpetrige Säure bei ihrem Zerfall dank der sich bildenden $H^{\cdot}$-Ionen scheinbar autokatalysiert. Entsprechende Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse führt zum völligen Bestand obiger Geschwindigkeitsgleichung auch unter diesen komplizierten Verhältnissen.

5. Sofern die salpetrige Säure praktisch undissoziiert[1]) vorliegt, lautet bei vorgegebenem NO-Partialdruck p_{NO} und bei dauerndem Verteilungsgleichgewicht die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d_1 x}{dt} = k(a-x)^4$$

oder integriert

$$k = \frac{1}{3t}\left(\frac{1}{(a-x)^3} - \frac{1}{a^3}\right),$$

wo

$$k = \frac{k_1^0 + l_1 j}{p_{NO}^2},$$

wenn a die Anfangskonzentration an salpetriger Säure, x ihre der Zeit t zugeordnete Abnahme bedeutet.

6. Für die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Nitrit nach der Umsatzgleichung

$$2HNO_2 + NO_2' = NO_3' + 2NO + H_2O \qquad (2)$$

ist bruttogemäss Reaktion (1) geschwindigkeitbestimmend.

7. Der Reaktionsmechanismus des Salpetrigsäurezerfalls führt über die Hydrolyse von Stickstofftetroxyd als geschwindigkeitbestimmende Teilreaktion.

8. Die Hydrolyse des Stickstofftetroxyds (Partialdruck $p_{N_2O_4}$) folgt (in ihrem homogenen Teile) — bei Ausschaltung der Gegenreaktion — der Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d_1[N_2O_4]}{dt} = 2\cdot 10^4 p_{N_2O_4}.$$

[1]) Undissoziiert sowohl im elektrolytischen Sinne als im Sinne der Dissoziation in $N_2O_4 + NO$.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikal. Chemie.

Röntgenographische Untersuchungen von SnS_2, TiS_2, $TiSe_2$, $TiTe_2$.

Von

Ivar Oftedal.

(Eingegangen am 17. 3. 28.)

Die Untersuchungen, worüber hier kurz mitgeteilt werden soll, sind auf Veranlassung von Prof. Dr. V. M. Goldschmidt durchgeführt worden, und zwar als Vorarbeiten für seine letzte Arbeit[1]), in welcher meine Ergebnisse bereits auch grösstenteils zitiert worden sind. Nach dem Erscheinen der Arbeit von Goldschmidt sind einige der Zahlenwerte revidiert und verbessert worden, wie unten zu ersehen ist. Über die Krystallstruktur von SnS_2 veröffentlichte der Verfasser 1926 eine kleine Arbeit[2]), auf welche hier verwiesen werden kann. Die dort gefundene SnS_2-Struktur ist ein Vertreter des Typus CdJ_2. Als Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle ergaben sich $c = 5{\cdot}85$ Å, $a = 3{\cdot}62$ Å. Unten folgt zunächst eine Revision dieser Zahlen.

Die Gitterdimensionen von SnS_2.

Nach dem bekannten Verfahren von Wyckoff wurde eine Pulveraufnahme der Mischung SnS_2 + Steinsalz hergestellt. Die Gitterkonstante des benutzten Steinsalzes (ein durchsichtiger Krystall aus Mitteldeutschland) wird gleich 5·628 Å angenommen. Die Ausmessung und Berechnung dieser Aufnahme zeigt die Tabelle 1. Die den Ergebnissen beigefügten Fehlergrenzen sind auf Grundlage der Tabelle selbst abgeschätzt; sie dürften Maximalwerte darstellen.

Untersuchungen von TiS_2, $TiSe_2$ und $TiTe_2$.

Für die Untersuchung von TiS_2 wurde ein bei der Firma Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz eingekauftes Präparat benutzt[3]). Das-

[1]) Geochemische Verteilungsgesetze VIII. Det norske Vid. Akad. Skr. (Oslo) 1, Nr. 8. 1926. [2]) Norsk geol. tidsskrift 9, 225. 1926. [3]) A. E. van Arkel beabsichtigte, das TiS_2 röntgenographisch zu untersuchen. Die Darstellung der Verbindung gelang ihm aber nicht. Kristalbouw en physische eigenschappen. Physica 4, 286. 1924.

Tabelle 1. SnS_2 + Steinsalz.

Kupferstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Cameradurchmesser 57·40 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ'	*NaCl*		φ korr.	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
			$h\,k\,l$	φ theor.				
st.	15·65	7·81°	—	—	7·51°	0 0 1	0·0171	0·0172
st.	32·3	16·12°	2 0 0	15·87°				
m.	42·5	21·21°	—	—	21·00°	1 0 2	0·1284	0·1284
m.	46·0	22·96°	2 2 0	22·75°				
m.	46·8	23·36°	—	—	23·16°	0 0 3	0·1547	0·1547
m. ÷	50·5	25·20°	—	—	25·00°	1 1 0	0·1786	0·1788
s.	53·1	26·50°	—	—	26·30°	1 1 1	0·1964	0·1960
m. ÷	55·7	27·80°	—	—	27·60°	1 0 3	0·2147	0·2143
s.	57·0	28·45°	2 2 2	28·27°				
st.	63·7	31·79°	—	—	31·59°	0 0 4	0·2743	0·2750
s. ÷	66·9	33·39°	4 0 0	33·16°				
s. ÷	67·9	33·89°	—	—	33·66°	2 0 2	0·3073	0·3072
m. +	71·1	35·49°	—	—	35·23°	1 1 3	0·3328	0·3335
m.	76·1	37·98°	4 2 0	37·70°				

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0596\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}01719\,l^2.$$

$$c = \mathbf{5{\cdot}868}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}009);\quad a = \mathbf{3{\cdot}639}\ \text{Å}\ (\pm 0{\cdot}003);\quad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}613}\ (\pm 0{\cdot}003).$$

selbe erschien als ein schwarzes Pulver mit gelben glänzenden Krystallen und Krystallaggregaten darin. Es zeigte sich bald, dass das schwarze Pulver schlechte Röntgenaufnahmen gab, während die gelben Krystalle nach Pulverisieren sehr befriedigende Aufnahmen lieferten. Dementsprechend zeigten chemische Analysen von Frl. H. Hougen (Mineralogisches Institut Oslo), dass die gelben Krystalle fast reines TiS_2 darstellen, das schwarze Pulver aber sehr verunreinigtes TiS_2 ist. Für die Untersuchung wurden daher nur die gelben Krystalle benutzt. Diese besitzen nach einer mikroskopischen Untersuchung von V. M. Goldschmidt folgende Eigenschaften: Farbe gelb mit bronzeähnlichem Glanz; bei starker Vergrösserung rötlichgelb oder grünlichgelb durchscheinend. Die kleinsten Krystalle zeigen deutlich hexagonalen Umriss. Vorzügliche Spaltbarkeit nach der Basis; ausserdem eine Spaltbarkeit nach einem hexagonalen Prisma. Die Krystalle bilden dünne Tafeln parallel der Basis. Wenn die kleinsten Tafeln senkrecht zum Objektglas stehen, ist eine Doppelbrechung deutlich wahrnehmbar. Die Auslöschung ist gerade, die Doppelbrechung negativ. Wenn die Basisfläche senkrecht zum Strahlengang steht, sieht man keine Doppelbrechung.

Es ist somit wenigstens sehr wahrscheinlich, dass das TiS_2 hexagonal krystallisiert.

Die Dichte von TiS_2 wurde vom Verfasser mittels der Schwebemethode zu 3·31 bestimmt.

Die Verbindungen $TiSe_2$ und $TiTe_2$ wurden von V. M. GOLDSCHMIDT dargestellt, und zwar durch Erhitzen des pulverisierten Titans mit Selen bzw. Tellur im theoretischen Mengenverhältnis in einer Wasserstoffatmosphäre. Das Selenid zeigte keine deutlichen Krystalle. Vom Tellurid teilt mir V. M. GOLDSCHMIDT mit, dass es kleine, tafelförmige, mit rötlicher Farbe durchscheinende Krystalle mit hexagonalem Umriss bildet.

Die Deutung der Pulveraufnahmen dieser drei Titanverbindungen zeigen die Tabellen 2, 3 und 4. Die Aufnahmen lassen sich sämtlich hexagonal indizieren. Die Dimensionen der entsprechenden Elementarzellen sind in jeder Tabelle unten angegeben. Eine Revision dieser Zahlen mittels Aufnahmen mit Steinsalz ergab die folgenden Werte:

Verbindung	c	a	$\frac{c}{a}$
TiS_2	5·691 Å	3·397 Å	1·675
$TiSe_2$	5·995 Å	3·533 Å	1·697
$TiTe_2$	6·539 Å	3·774 Å	1·732

Die Fehlergrenzen der c-Werte sind etwa $\pm 0{\cdot}01$ Å, diejenigen der a-Werte etwa $\pm 0{\cdot}003$ Å. Man sieht, dass sowohl die Gitterdimensionen als die Achsenverhältnisse allmählich zunehmen, wenn man von dem Sulfid über das Selenid nach dem Tellurid fortschreitet. Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die meisten Linien der Telluridaufnahme Gegenstand von Koinzidenzen sind. Dies ist darin begründet, dass das Achsenverhältnis des Tellurids genau oder fast genau gleich $\sqrt{3}$ ist, so dass sämtliche Sinusquadrate sich auf die Form $q \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$ schreiben lassen. Trotzdem lässt sich die Aufnahme nicht kubisch indizieren, da in einem Falle $h^2 + k^2 + l^2$ den Wert 28 annimmt. (Bei Benutzung eines kleineren q-Wertes wäre eine kubische Indizierung allerdings möglich; dies würde jedoch in unserem Falle den Fortfall einer Menge von möglichen Interferenzen verlangen und ausserdem würde eine kubische Elementarzelle den erwähnten, mikroskopischen Untersuchungen an $TiTe_2$ widersprechen.) Infolge der zahlreichen Koinzidenzen ist die Aufnahme von $TiTe_2$ nicht für die Strukturdiskussion geeignet. Die folgende Strukturdiskussion wird daher mittels der Aufnahmen von TiS_2 und $TiSe_2$ durchgeführt. Dann wird geprüft, ob auch die Aufnahme von $TiTe_2$ mit der gefundenen Struktur

Tabelle 2. TiS_2.

Kupferstrahlung. $\lambda_\alpha = 1·539$ Å. Cameradurchmesser 57·60 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ korr.: 0·45°	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
m. +	16·6	7·81	0 0 1	0·0185	0·0185
sss.	31·9	15·42	1 0 1 β		
m. +	35·5	17·22	1 0 1	0·0876	0·0876
s.	40·9	19·91	1 0 2 β		
st. +	45·7	22·28	1 0 2	0·1438	0·1430
s.	49·3	24·07	0 0 3	0·1662	0·1662
s.	53·2	26·00	1 0 3 β		
s.	55·3	27·06	1 1 0	0·2070	0·2073
st.	59·2	28·99	1 0 3	0·2347	0·2353
ss.	60·2	29·51	0 0 4 β, 2 0 1 β		
st. ÷	67·1	32·93	{0 0 4 2 0 1}	0·2955	0·2955 0·2949
s. +	73·7	36·20	2 0 2	0·3488	0·3503
s. ÷	76·5	37·58	1 1 3	0·3721	0·3735
s.	80·9	39·77	1 1 4 β, 2 1 1 β		
sss.	83·7	41·20	1 0 5 β		
s. +	84·7	41·67	2 0 3	0·4420	0·4426
sss.	85·9	42·25	2 1 2 β		
stst.	91·7	45·15	{1 1 4 2 1 1}	0·5027	0·5028 0·5022
st. ÷	94·9	46·73	1 0 5	0·5303	0·5309
m.	98·0	48·29	2 1 2	0·5571	0·5576
sss.	99·5 ca.	49·05	2 0 4	0·5705	0·5719
ss.	102·9	50·70	1 0 6 β, 2 0 5 β		
ss.	105·2	51·90	3 0 0	0·6192	0·6219
m.	108·8	53·65	2 1 3	0·6487	0·6499

$$\sin^2\varphi = 0·0691\,(h^2 + hk + k^2) + 0·01847\,l^2.$$

$$c = 5·66\ \text{Å}. \quad a = 3·38\ \text{Å}. \quad \frac{c}{a} = 1·675.$$

Tabelle 3. $TiSe_2$.

Kupferstrahlung. $\lambda_\alpha = 1·539$ Å. Cameradurchmesser 57·85 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ korr.: 0·55°	$h\,k\,l$	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
ss.	16·1	7·42	0 0 1	0·0167	0·0164
m.[1]	31·2	14·90	0 0 2	0·0661	0·0656
stst.	34·2	16·39	1 0 1	0·0796	0·0794
s ÷	39·1	18·81	1 0 2 β		
st.	43·6	21·04	1 0 2	0·1288	0·1286
ss.	47·9	23·17	1 1 0 β		
ss.	50·5	24·46	1 0 3 β		
st.	53·1	25·75	1 1 0	0·1887	0·1890
st.	56·2	27·28	1 0 3	0·2101	0·2106
s. +	62·1	30·20	{2 0 0 1 1 2}	0·2531	0·2520 0·2546
s. ÷	63·3	30·80	0 0 4	0·2622	0·2624
m.	64·1	31·19	2 0 1	0·2681	0·2684
m.	70·4	34·31	2 0 2	0·3178	0·3176
ss.	71·5	34·86	2 0 3 β		
ss.[1]	76·7	37·44	1 1 4 β		

[1]) Unscharf.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ korr.: 0·55°	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
ss.[1]	78·7	38·43	2 1 1 β		
m. +	80·3	39·22	2 0 3	0·3998	0·3996
st.[1]	86·0	42·04	1 1 4	0·4483	0·4514
st.	87·0	42·53	2 1 1	0·4571	0·4574
m.	88·8	43·43	1 0 5	0·4727	0·4730
m. +	92·7	45·35	2 1 2	0·5061	0·5066
s.	99·7	48·83	3 0 0	0·5667	0·5670
st. ÷	102·2	50·06	{3 0 1, 2 1 3}	0·5880	0·5834 0·5886

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0630\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0164\,l^2.$$

$$c = 6{\cdot}01\ \text{Å}. \qquad a = 3{\cdot}54\ \text{Å}. \qquad \frac{c}{a} = 1{\cdot}698.$$

Tabelle 4. $TiTe_2$.

Kupferstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}539$ Å. Cameradurchmesser 57·6 mm.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ korr.: 0·20°	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
m.	27·8	13·61	{1 0 0, 0 0 2}	0·0554	0·0552
st.	31·1	15·25	1 0 1	0·0692	0·0690
m.	39·5	19·43	1 0 2	0·1107	0·1104
ss.	43·7	21·51	1 1 0 β		
ss.	45·3	22·31	{1 0 3 β, 1 1 1 β}		
m.	48·6	23·95	1 1 0	0·1648	0·1656
st.	50·8	25·04	{1 0 3, 1 1 1}	0·1791	0·1794
st. ÷	56·8	28·02	{0 0 4, 1 1 2, 2 0 0}	0·2206	0·2208
m. ÷	58·8	29·02	2 0 1	0·2353	0·2346
s.	64·2	31·70	{1 0 4, 2 0 2}	0·2761	0·2760
s.	72·7	35·93	{2 0 3, 0 0 5}	0·3444	0·3450
m. +	77·8	38·46	{1 1 4, 2 1 0}	0·3869	0·3864
st. +	79·3	39·21	{1 0 5, 2 1 1}	0·3998	0·4002
m. ÷	84·1	41·59	{2 0 4, 2 1 2}	0·4406	0·4416
s.	90·6	44·82	{0 0 6, 3 0 0}	0·4968	0·4968
m.	92·3	45·67	{1 1 5, 2 1 3, 3 0 1}	0·5117	0·5106

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0552\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0138\,l^2.$$

$$c = 6{\cdot}55\ \text{Å}. \qquad a = 3{\cdot}78\ \text{A}. \qquad \frac{c}{a} = 1{\cdot}732.$$

[1] Unscharf.

im Einklang steht. Übrigens sei bemerkt, dass die Aufnahmen einiger älterer, ebenfalls von V. M. Goldschmidt dargestellter Präparate von $TiTe_2$ Achsenverhältnisse von etwa 1·70 zeigten, und infolgedessen die Komponenten der oben erwähnten Koinzidenzen zum Teil gesondert erscheinen liessen. Die Linienintensitäten dieser Aufnahmen stimmen in der Hauptsache sehr gut mit denen der $TiSe_2$-Aufnahmen überein und können ebensogut wie die letzteren als Grundlage der folgenden Strukturdiskussion dienen. Da aber Anzeichen dafür vorhanden waren, dass diese älteren $TiTe_2$-Präparate Verunreinigungen enthielten, wird die Bearbeitung derselben hier nicht mitgeteilt.

Eine Dichtebestimmung liegt nur bei TiS_2 vor. Für diese Verbindung ergibt sich — wenn man die Dichte gleich 3·31 annimmt (siehe oben) — die Anzahl Moleküle in der Elementarzelle gleich 1·013. Mit 1 Molekül in der Elementarzelle berechnen sich die folgenden Dichten:

$$TiS_2\ 3.27;\quad TiSe_2\ 5{\cdot}29;\quad TiTe_2\ 6{\cdot}24.$$

Infolge der Analogie zwischen den Aufnahmen der drei Verbindungen setzen wir im folgenden voraus, dass die Elementarzellen von $TiSe_2$ und $TiTe_2$ ebenso wie diejenige von TiS_2 je 1 Molekül enthalten sollen.

Die Strukturdiskussion gestaltet sich fast genau so wie beim SnS_2[1]). Die hexagonale Elementarzelle soll 1 Ti und $2X$ enthalten. Dies bedingt die folgenden Möglichkeiten der X-Lagen, wenn man das Ti in 0 0 0 festlegt (es wird vorausgesetzt, dass die beiden X gleichwertig sind):

$$\begin{array}{llll} \text{(I)} & \frac{1}{3}\frac{2}{3}0,\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}0 & \text{(IV)} & \frac{1}{3}\frac{2}{3}u,\ \frac{1}{3}\frac{2}{3}\bar{u} \\ \text{(II)} & \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2},\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{2} & \text{(V)} & \frac{1}{3}\frac{2}{3}u,\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}u \\ \text{(III)} & 0\,0\,u,\ 0\,0\,\bar{u} & \text{(VI)} & \frac{1}{3}\frac{2}{3}u,\ \frac{2}{3}\frac{1}{3}\bar{u}. \end{array}$$

Die Strukturamplitude lautet:

$$A = Ti + 2X\cos 2\pi\left(\tfrac{1}{3}h + \tfrac{2}{3}k\right), \tag{I}$$

wobei Ti und X die entsprechenden Streuvermögen bedeuten. Wie man sieht, erhält diese Amplitude unter anderem für alle Flächen $h\,h\,l$ denselben Wert, und zwar den Maximalwert $Ti + 2X$. Z. B. müssen 1 1 3 und 1 1 4 beide durch sehr starke Linien vertreten sein. Dies stimmt durchaus nicht mit den Beobachtungen überein, denn die In-

[1]) I. Oftedal, loc. cit.

tensität von 1 1 4 ist zwar immer sehr gross, 1 1 3 aber ist in keiner einzigen Aufnahme mit Sicherheit beobachtet worden[1]).

$$A = Ti + 2X \cos 2\pi \left(\tfrac{1}{3}h + \tfrac{2}{3}k + \tfrac{1}{2}l\right). \qquad \text{(II)}$$

Diese Amplitude ändert ihren Wert nicht, wenn man h und k festhält und l den Wert 0 oder beliebige geradzählige Werte erteilt. So erhalten 1 1 2 und 1 1 4 beide den maximalen Amplitudenwert $Ti + 2X$; sie sollten also beide in den Aufnahmen sehr grosse Intensitäten aufweisen. Tatsächlich ist aber Linie 1 1 4 immer sehr stark, 1 1 2 schwach bis mittelstark. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Paare 1 0 2, 1 0 4; die berechneten Amplituden sind einander gleich, beobachtet wird aber: 1 0 2 stark, 1 0 4 nicht sichtbar.

$$A = Ti + 2X \cos 2\pi l u. \qquad \text{(III)}$$

Dieser Ausdruck ist, wie man sieht, von h und k unabhängig. Bei festgehaltenem l-Wert und beliebigen h- und k-Werten resultiert also immer die gleiche Amplitude. So müssen z. B. 1 0 0, 1 1 0 und 2 0 0 alle etwa dieselbe Intensität aufweisen. Dies steht aber mit der Beobachtung gar nicht im Einklang, denn 1 1 0 ist in den Aufnahmen durch eine kräftige Linie vertreten, während 1 0 0 und 2 0 0 überhaupt nicht beobachtet worden sind.

$$A = Ti + 2X \cdot e^{2\pi i\left(\frac{1}{3}h + \frac{2}{3}k\right)} \cdot \cos 2\pi l u. \qquad \text{(IV)}$$

Vom Parameter unabhängig sind hier nur die Amplituden der Flächen $h\,k\,0$. Wir können also z. B. die Intensitäten von 1 0 0 und 1 1 0 vergleichen. In den Aufnahmen ist 1 1 0 stark bis sehr stark, während die Anwesenheit von 1 0 0 jedenfalls zweifelhaft ist. Die berechnete Intensität von 1 1 0 ist zwar bedeutend grösser als diejenige von 1 0 0, aber die letztere Intensität ist doch so bedeutend, dass die Anwesenheit einer deutlich sichtbaren Linie 1 0 0 erwartet werden sollte. Weitere Einwände gegen (IV) ergeben sich, wenn man einen brauchbaren Parameterwert zu finden versucht. Zu diesem Zwecke kann man z. B. die Linie 1 1 4 benutzen. Dieselbe ist in sämtlichen Aufnahmen eine der stärksten Linien, welches, wie man leicht sieht, einen Parameterwert von etwa 0·25 verlangt. Mit einem solchen Parameterwert lassen sich aber die beobachteten Intensitäten von 1 0 1 und 1 0 2 nicht erklären. Diese zwei Linien sind in den Aufnahmen ungefähr gleich stark; nach der Berechnung muss aber 1 0 1 sehr viel schwächer als 1 0 2 sein.

[1]) In der Aufnahme von TiS_2 habe ich eine sehr schwache Linie als 1 1 3 gedeutet.

$$A = Ti + 2Xe^{2\pi i l u} \cdot \cos 2\pi\left(\tfrac{1}{3}h + \tfrac{2}{3}k\right). \qquad \text{(V)}$$

$$A = Ti + 2X \cos 2\pi\left(\tfrac{1}{3}h + \tfrac{2}{3}k + lu\right). \qquad \text{(VI)}$$

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten entscheiden zu können, muss man zunächst auf Grundlage einiger beobachteter Intensitäten den Parameter festlegen. Wählt man zu diesem Zwecke die Linien 1 0 3, 1 0 4, 1 0 5 oder die Linie 1 1 4, so findet man in beiden Fällen, dass der Parameter genau oder sehr angenähert gleich 0·25 sein muss. $u = 0{\cdot}25$ liefert für die erwähnten Linien volle Übereinstimmung mit der Beobachtung. Die Werte $0{\cdot}25 \pm 0{\cdot}02$ ergeben schon merkbare Abweichungen.

Im Falle (V) liefert $u = 0{\cdot}25$ im ganzen gute Übereinstimmung mit der Beobachtung, jedoch mit einzelnen Ausnahmen. So findet man für 1 1 3 eine berechnete Intensität, die wenigstens einer mittelstarken Linie entsprechen sollte; 1 1 3 ist aber in keiner einzigen Aufnahme mit Sicherheit beobachtet worden. Wir können somit (V) als ausgeschlossen ansehen.

Übrig bleibt noch, den Fall (VI) zu prüfen. Wir setzen $u = 0{\cdot}25$ im Einklang mit obigem. Die Tabelle 5 zeigt, inwiefern hierdurch Übereinstimmung mit der Beobachtung erreicht wird.

Tabelle 5. Vergleich zwischen berechneten und geschätzten Intensitäten.

Indizes hkl	TiS_2		$TiSe_2$		$TiTe_2$	
	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int beob	Int. ber.	Int. beob.
0 0 1	2·4	m. +	2·4	ss.	2·4	0
1 0 0	0·2	0	0·7	0	4·5	m.
0 0 2	0·2	0	3·5	m.	11.2	
1 0 1	8·4	m. +	26·3	stst.	57·3	st.
1 0 2	6·2	st. +	13·4	st.	23·5	m
0 0 3	0·3	s.	0·3	0	0·3	0
1 1 0	4·2	s.	11·6	st.	22·5	m.
1 1 1	1·3	0	1·3	0	1·3	st
1 0 3	3·1	st.	9·9	st.	21·5	
2 0 0	0·04	0	0·2	s. +	1·0	st. ÷
1 1 2	0·2	0	4·9		15·5	
0 0 4	1·2	st. ÷	2·9	s. ÷	5·5	
2 0 1	2·6		8·5	m.	18·4	m. ÷
2 0 2	2·5	s. +	5·4	m.	9·4	s.
1 0 4	0·05	0	0·2	0	1·4	
1 1 3	0·6	s. ÷	0·6	0	0·6	0
2 0 3	1·7	s. +	5·4	m. +	11·7	s.
0 0 5	0·1	0	0·1	0	0·1	
2 1 0	0·05	0	0·2	0	1·2	m +
1 1 4	3·5	stst.	9·8	st.	19·1	
2 1 1	3·0		9·5	st.	20·7	st +
1 0 5	1·4	st. ÷	4·5	m.	9·8	

Tabelle 5 (Fortsetzung).

Indizes $h\,k\,l$	$Ti\,S_2$		$Ti\,Se_2$		$Ti\,Te_2$	
	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.
2 1 2	3·2	m.	7·0	m. +	12·3	m. ÷
2 0 4	0·04	?	0·2	0	1·0	
3 0 0	1·4	ss.	3·9	s.	7·7	s.
0 0 6	0·02	0	0·3	0	1·0	
3 0 1	0·5	—	0·5	st. ÷	0·5	m.
2 1 3	2·3	m.	7·3		15·8	

Bei der Berechnung der Intensitäten ist der gewöhnliche Ausdruck benutzt worden, jedoch ohne den Polarisationsfaktor. Die in der Tabelle angegebenen berechneten Intensitäten setzen sich zum Teil aus zwei ungleichen Komponenten zusammen, indem im allgemeinen Falle $h\,k\,l$ und $k\,h\,l$ infolge der Hemiedrie der zugrunde gelegten Struktur verschiedene Strukturamplituden entsprechen.

Die Tabelle 5 zeigt, wie man sieht, betreffs $TiSe_2$ und $TiTe_2$ eine befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten. Bei TiS_2 dagegen treten sehr erhebliche Abweichungen auf. Es zeigt sich nun, dass dieselben denjenigen, die vom Verfasser in SnS_2-Aufnahmen beobachtet wurden[1]), ganz ähnlich sind. Die Basis und die gegen dieselbe am wenigsten geneigten Flächen (1 0 5, 1 1 4, 1 0 3 usw.) „reflektieren" nämlich viel stärker, als sie nach der Berechnung tun sollten. Dies kann ganz ähnlich wie beim SnS_2 erklärt werden, denn das TiS_2 zeigt wie das SnS_2 eine vorzügliche Spaltbarkeit nach der Basis, so dass das Pulver hauptsächlich aus dünnen Blättern parallel der Basis bestehen dürfte. Der Effekt steht also offenbar mit der Form der Pulverpartikel im Zusammenhang, und zwar — nach der Ansicht V. M. Goldschmidts — in der Weise, dass die Hauptmenge der „reflektierten" Röntgenstrahlung von Oberflächenschichten der einzelnen Pulverpartikel stammt. Dass der Effekt nicht (oder sehr schwach) bei $TiSe_2$ und $TiTe_2$ auftritt, muss dann in geringerer Vollkommenheit der Basisspaltbarkeit bei diesen Stoffen begründet sein.

Im Einklang mit obigem wiederholen wir nun die Intensitätsberechnung für TiS_2, indem wir die in der Tabelle 5 angegebenen berechneten Intensitäten mit verschiedenen Faktoren multiplizieren. Der Faktor ist bei der Basisfläche am grössten und nimmt mit wachsender

[1]) Loc. cit., S. 226.

Neigung der betreffenden Flächen gegen die Basis allmählich ab. In der Tabelle 6 ist die Rechnung mit den folgenden Faktoren durchgeführt: bei 0 0 1, 0 0 2, 0 0 3, 0 0 4, 0 0 5, 0 0 6 5; bei 1 0 4, 1 1 4, 1 0 5 4; bei 1 0 3, 1 1 3 3; bei 1 0 2, 1 1 2, 2 0 3, 2 0 4, 2 1 3 2; bei den übrigen 1.

Tabelle 6. TiS_2. Neuberechnung der Intensitäten.

h k l	Intensität		*h k l*	Intensität		*h k l*	Intensität	
	ber.	beob.		ber	beob.		ber.	beob.
0 0 1	12·0	m. +	1 1 2	0·4	0	1 1 4	14·0	stst.
1 0 0	0·2	0	0 0 4	6·0	st. ÷	2 1 1	3·0	
0 0 2	1·0	0	2 0 1	2·6		1 0 5	5·6	st. ÷
1 0 1	8·4	m. +	2 0 2	2·5	s. +	2 1 2	3·2	m.
1 0 2	12·4	st. +	1 0 4	0·2	0	2 0 4	0·1	?
0 0 3	1·5	s.	1 1 3	1·8	s. ÷	3 0 0	1·4	ss.
1 1 0	4·2	s.	2 0 3	3·4	s. +	0 0 6	0·1	0
1 1 1	1·3	0	0 0 5	0·5	0	3 0 1	0·5	—
1 0 3	9·3	st.	2 1 0	0.05	0	2 1 3	4·6	m.
2 0 0	0·04	0						

Hierdurch ist, wie man sieht, trotz des ziemlich rohen Verfahrens, eine gute Übereinstimmung erreicht worden.

Zusammenfassung.

Die Linienlagen und Intensitäten der Pulveraufnahmen von TiS_2, $TiSe_2$ und $TiTe_2$ können mittels des Strukturtypus CdJ_2 befriedigend erklärt werden. Dasselbe wurde früher für SnS_2 festgestellt.

Beim TiS_2 wurden ebenso wie beim SnS_2 für die Basis und die gegen dieselbe am wenigsten geneigten Flächen mittels des gewöhnlichen Verfahrens viel zu kleine Intensitäten berechnet. Dies steht offenbar mit der den beiden Stoffen gemeinsamen vorzüglichen Spaltbarkeit nach der Basis im Zusammenhang.

Der Parameter ergab sich bei sämtlichen vier Stoffen gleich $0{\cdot}25 \pm 0{\cdot}02$.

Dimensionen der Elementarzellen in Å:

Verbindung	c	a	$\frac{c}{a}$
SnS_2	$5{\cdot}868 \pm 0{\cdot}009$	$3{\cdot}639 \pm 0{\cdot}003$	$1{\cdot}613 \pm 0{\cdot}003$
TiS_2	$5{\cdot}691 \pm 0{\cdot}010$	$3{\cdot}397 \pm 0{\cdot}003$	$1{\cdot}675 \pm 0{\cdot}004$
$TiSe_2$	$5{\cdot}995 \pm 0{\cdot}010$	$3{\cdot}533 \pm 0{\cdot}003$	$1{\cdot}697 \pm 0{\cdot}004$
$TiTe_2$	$6{\cdot}539 \pm 0{\cdot}010$	$3{\cdot}774 \pm 0{\cdot}003$	$1{\cdot}732 \pm 0{\cdot}004$

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

März 1928.

Über den Wert der spezifischen Wärmen C_1' und C_2' der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes längs der Grenzlinie bei der kritischen Temperatur und bei $T = 0$, und noch einiges über die Verdampfungswärme bei $T = 0$.

Von

J. J. van Laar.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 28.)

I.

Bekanntlich nähern sich diese Grössen bei T_k beide dem Werte ∞; und zwar wird C_1' der Flüssigkeit $+\infty$, C_2' des Dampfes (auch h genannt) $-\infty$. Dieses ist sogleich klar, wenn man bedenkt, dass die Grenzlinie (Sättigungskurve) bei T_k horizontal läuft (Fig. 1). So-

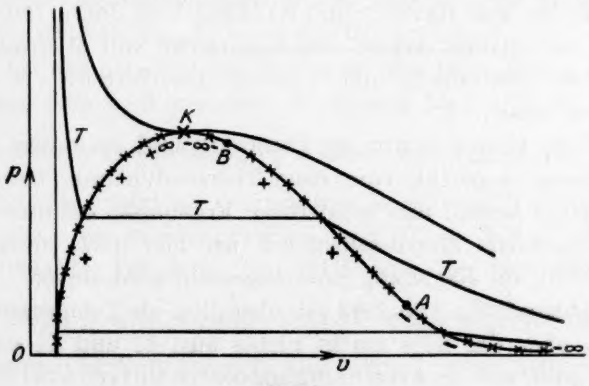


Fig. 1.

wohl eine rechnerische wie eine graphische Überlegung (vgl. Fig. 2 in § II) führen also unmittelbar zum genannten Resultat.

Zu gleicher Zeit wird man einsehen, dass C_2' bei $T = 0$ wiederum $= -\infty$ wird. Es werden also zwei Zeichenwechsel stattfinden

müssen (bei A und bei B), da C_2'' bei mittleren Temperaturen immer positiv ist. Die untere Temperatur bei A wird „Umkehrtemperatur" genannt; aber es gibt bei jedem Stoff noch eine obere Umkehrtemperatur bei B, welche in der unmittelbaren Nähe von T_k liegt. Zwischen $T = 0$ und A und zwischen B und K ist C_2'' somit negativ; zwischen A und B positiv. Nach der Umkehr bei B nähert C_2'' sich sehr schnell dem Werte $-\infty$ bis T_k.

Bei der Flüssigkeit ist C_1'' immer positiv, von $T = 0$ bis T_k. In der unmittelbaren Nähe von T_k wird C_1'' ebenfalls sehr schnell $= +\infty$ werden.

Das alles war schon seit den fast prähistorischen Zeiten von Clausius, Zeuner, Hirn bekannt, also seit mehr als 60 Jahren. Später hat auch van der Waals diese Dinge gelehrt.

Im Jahre 1893 habe ich zum ersten Male für alle thermischen und calorischen Grössen[1]) die Werte bei T_k bestimmt; nachdem zu gleicher Zeit Raveau[2]) und Bakker[3]) dieses schon für einige wenige Grössen getan hatten, wobei jedoch noch immer einige Ungewissheit bestehen blieb.

Bennewitz[4]) kommt aber neuerdings zu dem Ergebnis, dass C_1'' und C_2'' (bei ihm sind die Indices umgekehrt; er nennt die spezifische Wärme des Dampfes C_1'', die der Flüssigkeit C_2'') beide bei T_k endlich bleiben! Er zitiert dabei für das Gegenteil nicht meine alte Arbeit (oder sogar die von Raveau und Bakker) vom Jahre 1893, sondern nur eine viel spätere Arbeit von Cailletet und Mathias (loc. cit. S. 61), welche ebenfalls C_1'' und C_2'' richtig den Werten $+\infty$ und $-\infty$ sich nähern lassen.

Auch die Herren Schidlof, Perrakis und besonders v. Kolossowsky haben versucht, eine neue Thermodynamik, besonders bei $T = 0$, auszuarbeiten, und sonderbare Ergebnisse erhalten.

Um die Sache klarzustellen, will ich hier noch einmal, was C_1'' und C_2'' betrifft, die Rechnung ganz allgemein wiederholen. In der genannten Abhandlung von 1893 ist überall a als Temperaturfunktion betrachtet, aber das alles macht nichts aus: C_1'' und C_2'' sind bei T_k unendlich groß, weil dort die Sättigungskurve horizontal läuft. Das ist das bestimmende Moment (loc. cit. S. 728) und nichts anderes!

---

[1]) Z. physikal. Chem. **11**, 721—736. 1893; siehe die Tabelle für 23 Grössen auf S. 731. [2]) Raveau, J. d. Phys. (3), **1**, 461. 1893; Z. physikal. Chem. **11**, 136. 1893. [3]) Bakker, Z. physikal. Chem. **10**, 558. 1893. [4]) K. Bennewitz und E. Splittgerber, Z. physikal. Chem. **124**, 49. 1926.

II.

Aus $Tds = dQ = C'(dT)_l$, wo der Index l sich auf die Sättigungskurve bezieht, folgt sogleich: $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_l = C'$. Aber aus $dQ = C_v dt + l_v dv$ geht hervor $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_l = C_v + l_v \left(\frac{dv}{dt}\right)_l$, so dass wir mit $l_v = T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ die Beziehung

$$\underline{C' = C_v + T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v \left(\frac{dv}{dt}\right)_l} \qquad (1)$$

bekommen. Hierin bleibt $C_v = k + \int\limits_{\infty}^{v} \left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)_v dv$ bei T_k endlich, und zwar sehr wenig von k verschieden. Wenn nämlich a und b Temperaturfunktion sind, so wird $C_v = k + \varepsilon$ sein, aber da bekanntlich die beiden Temperaturfunktionen — wenigstens bei allen gewöhnlichen Stoffen — sich nahezu aufheben, so wird, wegen $\frac{d^2p}{dt^2} \sim 0$, ε immer sehr gering oder $= 0$ sein. Aber auch T und $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v \sim \frac{R}{v-b}$ bleiben endlich bei T_k. Nur $\left(\frac{dv}{dt}\right)_l$ ist, wie aus Fig. 1 ersichtlich, $= +\infty$ an der Flüssigkeitsseite von K, und $= -\infty$ an der Dampfseite. Also wird in T_k $\underline{C_1' = +\infty}$, $\underline{C_2' = -\infty}$.

Und das nämliche gilt bei $T = 0$, wo der Dampfzweig der Grenzlinie (flüssig oder fest) wiederum horizontal läuft (Fig. 1).

Bei mittleren Temperaturen (zwischen A und B) bleibt $\left(\frac{dv}{dt}\right)_l$ natürlich negativ, aber jetzt ist der positive Wert von C_v grösser als der negative Wert des zweiten Stückes von (1), so daß C_2' (h) alsdann positiv ausfällt. Auf dem Flüssigkeitszweig der Grenzlinie sind C_v und $\left(\frac{dv}{dt}\right)_l$ beide positiv, so dass dort C_1' immer positiv ist, und in der unmittelbaren Nähe von T_k sich schnell zu ∞ nähert.

Dass $\left(\frac{dv}{dt}\right)_l$ erst im letzten Augenblick sehr gross bis unendlich wird, ist eine bekannte Tatsache. So findet man z. B. bei Benzol[1]).

[1]) Vgl. meine „Zustandsgleichung von Flüssigkeiten und Gasen", Leipzig, L. Voss, 1924, S. 343.

$t = 280^\circ$	$D_1 = 0{\cdot}4514$	$D_2 = 0{\cdot}1660$
$284{\cdot}3$	$0{\cdot}4213$	$0{\cdot}1921$
$286{\cdot}1$	$0{\cdot}4078$	$0{\cdot}2039$
$288{\cdot}0$	$0{\cdot}3856$	$0{\cdot}2242$
$t_k = 288{\cdot}5$	$0{\cdot}3047$	$0{\cdot}3047$

Erst in der unmittelbaren Nähe von t_k, zwischen $288{\cdot}0^\circ$ und $288{\cdot}5^\circ$, findet demnach der grosse Sprung statt. Und dieser ist alsdann an beiden Seiten von K gleich gross[1]), nämlich (bei Benzol) $D - D_k = 0{\cdot}0809$, $D_k - D_2 = 0{\cdot}0805$, welche Werte sich also auf die Sehne zwischen t und t_k beziehen; in K ist auf der Tangente $\frac{dD}{dt} = \mp \infty$. Da aus $v = \frac{M}{D}$ hervorgeht $\frac{dv}{dt} = -\frac{M}{D^2}\frac{dD}{dt}$, so wird man bei Benzol zwischen 288° und $288{\cdot}5^\circ$, mit $0{\cdot}0807$ als Mittelwert für $\mp \Delta D$, haben: $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_l = -\frac{78}{(0{\cdot}3047)^2}\frac{\mp 0{\cdot}0807}{0{,}5} = \pm 135{\cdot}6$, was dann in K $\pm \infty$ wird. Und so ist es bei allen Stoffen, und auch bei CO_2.

Nehmen wir hier die Ergebnisse, was p, v_1 und v_2 betrifft, von Keesom[2]), welche für die genauesten in der Nähe der kritischen Temperatur gelten, so erhalten wir die nachfolgende Übersicht.

t^0	$t_k - t$	$p^{\text{atm.}}$	v_1	$10^6(v_k - v_1)$	v_2	$10^6(v_2 - v_k)$	$10^6\left(\frac{dv_1}{dt}\right)_l$	$10^6\left(\frac{dv_2}{dt}\right)_l$
20·55	5·43	64·40	0·0028035	13805	0·007735	3551	84·75	— 327·0
28·15	2·83	68·43	0·003016	1168	0·006684	2500	137·6	— 441·7
30·05	0·93	71·45	0·003328	856	0·005594	1410	306·8	— 758·1
30·82	0·18	72·72	0·003725	459	0·004833	649	850·0[3]) (bis 1275)	—1803
t_k=30·98	0	72·93 (p_k)	0·004184 (v_k)	0	0·004184 (v_k)	0	∞	$-\infty$

Die Werte von v_1, v_2, $\left(\frac{dv_1}{dt}\right)_l$ und $\left(\frac{dv_2}{dt}\right)_l$ sind alle in sogenannten „normalen" Einheiten ausgedrückt; um dieselben auf gewöhnliche

[1]) Das heisst, was D betrifft; die Differenzen für v sind natürlich wegen $\frac{dv}{dt} = -\frac{M}{D^2}\frac{dD}{dt}$, wo D_1 und D_2 sehr verschieden sind, nicht einander gleich, sondern bei der Flüssigkeit viel geringer als beim Dampf. (Vgl. unten bei CO_2.) [2]) Keesom, Comm. Leiden Nr. 88 IV. 1903. [3]) In der unmittelbaren Nähe von t_k ist auch für die Flüssigkeit das $\sqrt{}$-Gesetz gültig, so dass (siehe weiter unten) statt $\frac{1}{3}\frac{v_k - v_1}{t_k - t}$ eher $\frac{1}{2}$ usw. genommen werden soll.

Einheiten (cm³) zu reduzieren, müssen sie alle mit 22416 multipliziert werden. Aber für die nachfolgenden Rechnungen ist es angemessener mit normalen Einheiten zu arbeiten. Wir haben die Werte von $\left(\frac{dv_1}{dt}\right)_l$ und $\left(\frac{dv_2}{dt}\right)_l$ in folgender Weise berechnet.

Für die Flüssigkeit ergibt sich, dass v_1 sehr angenähert $= v_k - 808 \cdot 10^{-6} \sqrt[3]{(t_k - t)}$ ist. Daraus folgt dann $(808 \cdot 10^{-6} = \alpha)$:

$$\left(\frac{dv_1}{dt}\right)_l = \frac{1}{3}\alpha(t_k - t)^{-2/3} = \frac{1}{3}\frac{\alpha(t_k - t)^{1/3}}{t_k - t} = \frac{1}{3}\frac{v_k - v_1}{t_k - t}.$$

Dagegen wird für den Dampf mit grosser Annäherung $v_2 = v_k + 1500 \cdot 10^{-6}\sqrt{(t_k - t)}$ gefunden. Demnach wird mit $1500 \cdot 10^{-6} = \beta$:

$$\left(\frac{dv_2}{dt}\right)_l = -\frac{1}{2}\beta(t_k - t)^{-1/2} = -\frac{1}{2}\frac{v_2 - v_k}{t_k - t}.$$

Jetzt werden wir in der Formel (1) auch $T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ berechnen. Da $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v \sim \frac{R}{v - b}$ ist (wenn die Temperaturabhängigkeiten von a und b sich nahezu aufheben, wie bei allen gewöhnlichen Stoffen), so wird $T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{RT}{v - b} = p + \frac{a}{v^2}$. Wir müssen also $p + \frac{a}{v^2}$ bestimmen. Der Dampfdruck p ist schon in „normalen" Einheiten (Atmosphären) ausgedrückt; ebenfalls v. Und was a betrifft, so geht aus

$$RT_k = \frac{8}{27}\lambda\frac{a_k}{b_k}; \quad p_k = \frac{1}{27}\lambda\frac{a_k}{b_k^2},$$

mit $R = 1:273{\cdot}09$ in normalen Einheiten und $\lambda = 0{\cdot}985$ (Zustgl. S. 183), hervor:

$$a_k = \frac{27}{64}\frac{1}{\lambda}\frac{R^2T_k^2}{p} = \frac{27}{64}\frac{1}{0{\cdot}985}\frac{(304{\cdot}07)^2}{(273{\cdot}09)^2}\frac{1}{72{\cdot}93} = \frac{27}{63{\cdot}04}\frac{(1{\cdot}1344)^2}{72{\cdot}93} = \frac{34{\cdot}746}{4597{\cdot}5},$$

so dass für a_k in normalen Einheiten gefunden wird $\underline{a_k = 0{\cdot}007558}$.

In der Voraussetzung, dass a bis zu 25·6° nicht viel von a_k verschieden sein wird, berechnen wir jetzt die nachfolgende Tabelle.

t^0	$10^6 v_1^2$	$\frac{a}{v_1^2}$	$p + \frac{a}{v_1^2}$	$10^6 v_2^2$	$\frac{a}{v_2^2}$	$p + \frac{a}{v_2^2}$
25·55	7·860	961·6	1026·0	59·830	126·3	190·7
28·15	9·096	830·9	899·3	44·676	169·2	237·6
30·05	11·076	682·4	753·8	31·293	241·5	313·0
30·82	13·876	544·7	617·4	23·358	323·6	396·3
t_k=30·98	17·506	431·7	504·7	17·506	431·7	504·7

Die Werte von $p + \frac{a}{v^2}$ sind somit ebenfalls in normalen Einheiten (Atmosphären) ausgedrückt. Gehörigerweise wird bei t_k für $\frac{a_k}{v_k^2}$ ungefähr $6\,p_k$ (in casu $5{\cdot}92\,p_k$) gefunden. Dieser Wert gilt für alle gewöhnliche Stoffe. Multiplikation mit den in der ersten Tabelle gefundenen Werten von $\left(\frac{dv_1}{dt}\right)_l$ und $\left(\frac{dv_2}{dt}\right)_l$ ergibt schliesslich für $T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v \times \left(\frac{dv}{dt}\right)_l = w$:

t^0	w_1 (in norm. Einheiten)	w_1 (in g cal)	$C_1' = C_v + w_1$	w_2 (norm.)	w_2 (g cal)	$C_2' = C_v + w_2$
25·55	0·08695	47·18	54	— 0·06236	— 33·84	— 27
28·15	0·12374	67·15	74	— 0·10495	— 56·95	— 50
30·05	0·23126	125·49	132	— 0·23729	— 128·76	— 122
30·82	0·52479 (bis 0·78719)	284·77 (bis 427·15)	292 (bis 434)	— 0·71453	— 387·74	— 381
t_k=30·98	∞	∞	∞	— ∞	— ∞	— ∞

Für die Reduzierung von w_1 in normalen Einheiten zu w_1 in cal ist mit 542·63 multipliziert. Denn R ist in normalen Einheiten = 1:273·09 und in cal = 1·987, so dass mit 273·09 × 1·987 = 542·63 multipliziert werden muss. (Die spezifischen Wärmen sind von der Grössenordnung R). Für C_v ist sowohl bei der Flüssigkeit wie beim Dampf der Wert 6·9 eingesetzt (C_v ist nl. wegen $\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)_v \sim 0$ in beiden Eällen sehr wenig von k (bei $v = \infty$) verschieden [siehe unterhalb (1)].

Diese Werte, nämlich

$$C_1' = 54 \quad 74 \quad 132 \quad 292 \text{ (bis } 434) \quad \infty$$
$$-C_2' = 27 \quad 50 \quad 122 \quad 381 \quad \infty$$

in cal pro Grammol, sind somit die theoretischen Werte bei den oben genannten Temperaturen.

Wenn also Herr Bennewitz bei 31° (wie ist bei der kritischen Temperatur eine Bestimmung möglich; man verlässt alsdann doch bei Temperaturerhöhung sofort die Sättigungskurve?) statt + ∞ und — ∞ findet: $C_1' = 10{\cdot}7$; $C_2' = -6{\cdot}6$, so ist das nicht richtig. Aber vielleicht beziehen sich diese Werte auf 1 Gramm. Dann wäre für 44 Gramm: $C_1' = 471$; $C_2' = -290$, und es würden diese Zahlen sich auf eine Temperatur zwischen 30·05° und 30·82° beziehen können

(doch dann ist C_1' in bezug auf C_2' zu hoch gemessen). Aber jedenfalls nicht auf 31°, wo beide Grössen unendlich werden.

Betrachten wir jetzt für den graphischen Nachweis des Unendlichwerdens von C_1' und C_2', und für den der Richtigkeit der Formel (1) die untenstehende Fig. 2. Man ersieht leicht, dass gemäss dieser Formel z. B. C_2' sich aus zwei Teilen zusammensetzt: erstens der spezifischen Wärme bei konstantem Volum $C_{v_2}\Delta t$ längs AC bis die Isotherme $t+\Delta t$ erreicht ist; und zweitens der freiwerdenden Wärme $l_{v_2}\Delta v$ (Δv ist negativ), wenn bei konstanter Temperatur das Volum sich von C bis B (A bis D) ändert. Beide Operationen verlaufen im ungesättigten Gebiet, doch ist man in B wieder auf die Sättigungskurve zurückgekehrt. Im ganzen hat sich dann bei der

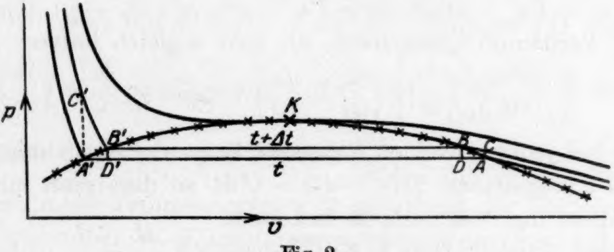


Fig. 2.

Temperaturänderung Δt_l (von A bis B längs der Grenzlinie) das Volum um die Grösse Δv oder $\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_l \Delta t_l$ geändert; so dass die totale Wärme C_2' pro Grad durch $C_2' = C_{v_2} + l_{v_2}\left(\frac{\Delta v}{\Delta t}\right)_l$ dargestellt wird, d. h. durch (1). Hierin wird Δv im Vergleich mit Δt in der Nähe von t_k sehr gross werden, und in K selber unendlich gross.

Die Figur gibt auch zu erkennen, dass $l_v = T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = p + \frac{a}{v^2}$ (siehe oben) an der Flüssigkeitsseite ($\Delta p = A'C'$) viel grösser ist als an der Dampfseite ($\Delta p = AC$). Das versteht sich, denn in $\frac{a}{v^2}$ ist v_1 viel kleiner als v_2.

Bemerkung. Ebenso wie $C' = C_v + l_v\left(\frac{dv}{dt}\right)_l$ würde man auch die ganz ähnliche Formel $C' = C_p + l_p\left(\frac{dp}{dt}\right)_l$ benutzen können. Darin ist $l_p = -T\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$, was wegen $\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$ bei $T_k = \mp\infty$ wird. Aber $C_p = C_v + T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v\left(\frac{dv}{dt}\right)_p$ (Zustgl. S. 119) wird bei T_k ebenfalls unendlich,

und zwar $= \pm \infty$, so dass $C_1' = (+\infty) + (-\infty)$, $C_2' = (-\infty) + (+\infty)$ wird, worin dann aber C_1' doch $= +\infty$, $C_2' = -\infty$ bleibt, wie die Formel mit C_v (welche auch leicht aus derjenigen mit C_p hergeleitet werden kann; siehe Zustgl. S. 123) zu erkennen gibt.

III.

In Verbindung mit dem Obenstehenden erwähnen wir noch die allgemein bekannte thermodynamische Formel

$$\frac{dL}{dt} - \frac{L}{T} = C_2' - C_1'. \tag{2}$$

Die Herleitung ist sehr einfach. Denn aus $L = T(s_2 - s_1)$, gültig bei der Koexistens von den zwei Phasen in Gleichgewicht (das folgt aus $e_1 - Ts_1 + pv_1 = e_2 - Ts_2 + pv_2$, wo $(e_2 - e_1) + p(v_2 - v_1)$ die totale Verdampfungswärme L ist) geht sogleich hervor:

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_l = T\left(\frac{ds_2}{dt} - \frac{ds_1}{dt}\right)_l + (s_2 - s_1).$$

Aber bei jeder einzelnen Phase ist längs der Grenzlinie (wiederum durch l angedeutet) $Tds = dQ = C'dt$, so dass man mit $s_2 - s_1 = L:T$ sofort die Gleichung (2) bekommt.

Dennoch schreibt Herr v. Kolossowsky[1] $\frac{dL}{dt} - \frac{L}{T} = C_{p_2} - C_{p_1}$, (oder $C_{v_2} - C_{v_2}$), und nennt das die „allgemeine" Formel (!), woraus er dann irrigerweise herleitet, dass L bei $T = 0$ sich dem Werte 0 nähert (beim Gleichgewicht Flüssig-Dampf!). Aber (siehe weiter unten) bei $T = 0$ sind C_2' und C_{p_2} unendlich viel verschieden!

Ich machte Herrn v. Kolossowsky auf seinen Fehler aufmerksam[2], nachdem schon vorher Verschaffelt[3] ihn auf einen ähnlichen Fehler bezüglich $L = 0$ bei $T = 0$ hingewiesen hatte[4]. Dennoch hat Herr v. Kolossowsky dasselbe in der Z. Physik nochmals publiziert[5]. Er setzt dabei sogar $\frac{d \log p}{dt} = 0$ bei $T = 0$ (statt $= \infty$!) und beweist dann daraus, dass $L = 0$ sein muss bei $T = 0$! Nach energischen Protesten von verschiedenen Seiten (Magnus, Keesom, Verschaffelt, van Laar) hat er den Inhalt dieses Aufsatzes sofort zurückgenommen[6], wobei er sich bei den Herren Keesom und Mag-

[1]) v. Kolossowsky, J. chim. phys. **23**, 728—732. 1926. [2]) Ebenda **24**, 115 bis 119. 1927. [3]) Verschaffelt, Ebenda **23**, 228—241. 1926. [4]) Ebenda **22**, 77—79. 1925. [5]) v. Kolossowsky, Z. Physik. **43**, 509—511. 1927. [6]) Ebenda **44**, 755—756. 1927.

NUS (nicht VERSCHAFFELT und mir) für ihre Bemerkungen bedankt; dann aber noch zweimal in dem J. chim. phys.[1]) abdrucken lassen, obgleich die Schriftleitung dieser Zeitschrift von verschiedenen Seiten schon vorher auf die Zurücknahme aufmerksam gemacht war.

Das falsche Ergebnis $C' = C_p$ bei $T = 0$ hatte auch Herr PERRAKIS[2]) in derselben Zeitschrift veröffentlicht, und Herr v. KOLOSSOWSKY hat darauf, und später in seinem letzten Aufsatz S. 726 auf Herrn BENNEWITZ verwiesen.

Obgleich ich den Übergang der allgemeinen Formel (2) in die angenäherte KIRCHHOFFsche Formel, gültig bei relativ niedrigen Temperaturen bis an $T = 0$, als bekannt voraussetzen darf, so will ich denselben hier noch einmal wiederholen, damit kein Zweifel mehr möglich sei.

Aus (2) geht mit $C' = C_p - T\left(\frac{dv}{dt}\right)_p\left(\frac{dp}{dt}\right)_l$ (siehe § II, am Schluss) hervor: $\left(\frac{dL}{dt}\right)_l - \frac{L}{T} = (C_{p_2} - C_{p_1}) - T\left(\frac{dp}{dt}\right)_l\left[\left(\frac{dv}{dt}\right)_{p_2} - \left(\frac{dv}{dt}\right)_{p_1}\right]$. Nun ergibt die bekannte CLAPEYRONsche Formel: $\left(\frac{dp}{dt}\right)_l = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} = \frac{L}{Tv_2}$, da bei relativ niedrigen Temperaturen, z. B. unterhalb des Siedepunktes, v_1 (flüssig) gegenüber v_2 (Dampf) vernachlässigt werden kann. Aber auch $\left(\frac{dv}{dt}\right)_{p_1}$ kann alsdann gleichfalls gegenüber $\left(\frac{dv}{dt}\right)_{p_2}$ vernachlässigt werden, so dass wir bekommen:

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_l - \frac{L}{T} = (C_{p_2} - C_{p_1}) - T\frac{L}{Tv_2}\left(\frac{dv}{dt}\right)_{p_2}.$$

Nun ist beim Dampf, welcher bei den genannten Temperaturen als ein ideales Gas ($pv_2 = RT$) betrachtet werden kann:

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_{p_2} = \frac{R}{p} = \frac{v_2}{T},$$

so dass schliesslich $\left(\frac{dL}{dt}\right)_l - \frac{L}{T} = (C_{p_2} - C_{p_1}) - \frac{L}{T}$

übrig bleibt. Mit Weglassung in beiden Gliedern der bei $T = 0$ unendlich werdenden Grösse $L:T$ entsteht also die bekannte KIRCHHOFFsche Formel

$$\left(\frac{dL}{dt}\right)_l = C_{p_2} - C_{p_1} \quad \text{(bei relativ niedrigen Temp.)} \tag{3}$$

---

[1]) J. chim. phys. **24**, 621—622 und 723—726. 1927. [2]) PERRAKIS, Ebenda **24**, 169—172. 1927.

Man ersieht aus dieser Herleitung (vgl. auch Zustgl. S. 121—123) gleichfalls, dass $C_2' = C_{p_2} - \frac{L}{T}$ wird, und somit bei $T = 0$ unendlich viel von C_{p_2} verschieden ist. Von Herrn v. KOLOSSOWSKY c. s. wird C_2' bei $T = 0$ einfach im Voraus $= C_{p_2}$ gesetzt (was nur richtig wäre, wenn $L = 0$ wird), und dann daraus abgeleitet, dass bei $T = 0$ $L = 0$ wird!

IV.

Schon oben (im Anfang von § III) haben wir für das Gleichgewicht Flüssig-Dampf die Gleichheit der thermodynamischen Potentiale $\mu_1 = \mu_2$ oder $e_1 - Ts_1 + pv_1 = e_2 - Ts_2 + pv_2$ benutzt. Mit

$$\underline{(e_2 - e_1) + p(v_2 - v_1) = L,} \tag{4}$$

wo L die totale molare Verdampfungswärme ist, während $e_2 - e_1 = \lambda$ die innere molare Verdampfungswärme angibt und $p(v_2 - v_1) = W$ die äussere Arbeit, bekommt man somit als Gleichgewichtsbedingung

$$\underline{T(s_2 - s_1) = L,} \tag{5}$$

woraus nicht L, sondern p berechnet werden kann, da L durch (4) gegeben ist. Für L finden wir, was $e_2 - e_1$ betrifft, erstens aus

$$de = C_v dt + l dv = \left[k + \int_\infty^v T\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)_v dv\right] dt + \left[T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p\right] dv$$

die Beziehung

$$de = k dt + d\left[\int_\infty^v \left(T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p\right) dv\right]. \tag{a}$$

Hierin ist dann k die spezifische Wärme bei $v = \infty$, und bezeichnet $d[\,]$ das totale Differential, nämlich $\frac{d}{dt}()\,dt + \frac{d}{dv}()\,dv$, wovon man sich leicht durch Differenzierung überzeugen kann. Dass de in der Form eines vollständigen Differentials geschrieben werden kann, ist selbstverständlich, denn e (und auch die Entropie s) ist eine Funktion, deren Wert nicht vom Integrationsweg abhängig ist. Nun geht aus

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

hervor, wenn man bedenkt, dass die Temperaturabhängigkeiten von a und b sich nahezu aufheben:

$$T\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - p = T\frac{R}{v - b} - \left(\frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}\right) = \frac{a}{v^2},$$

so dass, da auch k konstant bleibt (bei **Helium** z. B. ist bis an die tiefsten Temperaturen [1° abs.] keinerlei Energieentartung konstatiert), erhalten wird:

$$e = kt + \int_{\infty}^{v} \frac{a}{v^2} dv = kT + \left(\frac{a_0}{v_0} - \frac{a}{v}\right)^{1)},$$

wenn a — wie das immer der Fall ist — keine Funktion von v ist, und $\frac{a_0}{v_0}$ die potentielle Energie der anziehenden Kräfte im kleinstmöglichen Grenzvolum v_0 angibt.

Für L bekommen wir demnach, da natürlich $k_2 = k_1$ ist, und auch $\frac{a_0}{v_0}$ in beiden Phasen den nämlichen Wert besitzt:

$$L = (e_2 - e_1) + p(v_2 - v_1) = \left(\frac{a_1}{v_1} - \frac{a_2}{v_2}\right) + p(v_2 - v_1).$$

Auch ohne **Zustandsgleichung** ist dieser Ausdruck einleuchtend, denn beim Übergang von Flüssigkeit (1) in Dampf (2) ändert sich — was die **innere** Energie betrifft — dieselbe offenbar mit einem Betrage gleich der Differenz der potentiellen Energien der anziehenden Kräfte, welche $\frac{a_1}{v_1} - \frac{a_2}{v_2}$ ist, wenn der Molekulardruck $= \frac{a}{v^2}$ ist. Bei relativ niedrigen Temperaturen (z. B. unterhalb des Siedepunktes) kann $\frac{a_2}{v_2}$ völlig gegenüber $\frac{a_1}{v_1}$ vernachlässigt werden, v_1 gegenüber v_2, während $pv_2 = RT$ ist, so dass wir alsdann bekommen:

$$L = \frac{a_1}{v_1} + RT \text{ (relativ niedrige Temp.)} \tag{4a}$$

Man ersieht daraus am deutlichsten, dass **sogar unter Annahme** von **Energieentartung** bei extrem niedrigen Temperaturen (welche jedoch bei Gasen und Flüssigkeiten **nicht** konstatiert wurde), das Glied $\frac{a_1}{v_1}$ **unwiderruflich bis an** $T = 0$ **stehen bleibt**, und dass der Limitwert der Verdampfungswärme bei $T = 0$ immer **endlich** bleibt, nämlich

$$L_0 = \lambda_0 = \frac{a_0}{v_0}, \tag{4b}$$

[1]) Man ersieht hieraus, dass die Integration der partiellen Differentialgleichung $de = C_v dt + l dv$ **nicht** ergibt $C_v T + \left(\frac{a_0}{v_v} - \frac{a}{v}\right)$, wie man das oft findet, sondern $kT + (\ )$, da $C_v = k + \int$ durch $\int$ im allgemeinen noch eine Funktion von v ist. k ist nur Funktion von t, oder — wie hier — konstant.

und niemals $= 0$, wie die Herren SCHIDLOF, PERRAKIS und v. KOLOSSOWSKY finden. Es müsste dann $a_0 = 0$ sein, d. h. es wäre eine „anziehungslose" Flüssigkeit vorhanden, also ein Gas und keine Flüssigkeit mehr! Immer, wie tief die Temperatur auch sinken möge, ist Arbeitsaufwand erforderlich, nämlich $\frac{a_1}{v_1}$, um die Flüssigkeitsmoleküle gegen die anziehenden Kräfte in ein Gas zu verwandeln! Nur bei der Koexistenz von zwei festen Phasen kann L bei $T = 0$ verschwinden. Auch beim Gleichgewicht fest-flüssig, aber dann hat — wie beim Helium — der Schmelzdruck p bei $T = 0$ einen endlichen Wert! Siehe hierüber eine Reihe von vier Aufsätzen, 1926 bis 1927 von mir publiziert [1]).

Was nun weiter die Gleichung (2) betrifft, woraus in allen Fällen p bestimmt werden soll, so wird mit

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{C_v}{T} dt + \frac{l_v}{T} dv = \left[\frac{k}{T} + \int_\infty^v \left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)_v dv\right] dt + \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv$$

ds wiederum als vollständiges Differential geschrieben werden können, nämlich

$$ds = k\frac{dt}{T} + d\left[\int_\infty^v \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv\right]. \tag{b}$$

Dieses liefert mit $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v = \frac{R}{v-b}$, folglich $\int_\infty^v \left(\frac{dp}{dt}\right)_v dv = R\int_\infty^v \frac{dv}{v-b}$ mit b unabhängig von v:

$$s = k \log T + R \log (v - b + s_0,$$

wo s_0 derart ist, dass s auf die homogene Form

$$s = k + k \log \frac{T}{\Theta} + R \log \frac{v-b}{\omega}$$

gebracht werden kann. Hierin ist dann ω das von mir berechnete „Elementarvolum", und Θ die sogenannte charakterische Temperatur, beide im festen Zustande [2]). Hätten wir die Volumabhängigkeit von b berücksichtigt, so wäre das Glied mit $\log(v - b)$ etwas komplizierter geworden.

---

[1]) Proc. k. Akad. Wetensch. Amsterdam **29**, 95—112. 1925, 497—514. 1926, und besonders 683—698. 1926 und **30**, 383—400. 1927. Speziell der letztere Aufsatz enthält viel von dem, was mit dem obigen zusammenhängt. [2]) Siehe hierüber den dritten der soeben zitierten Aufsätze, und Z. Physik. **45**, 635—649. 1927.

Da nun wiederum $k_2 = k_1$ ist, und auch s_0 bei beiden Phasen den nämlichen Wert hat, so wird einfach

$$s_2 - s_1 = R \log \frac{v_2 - b_2}{v_1 - b_1} = R \log \frac{p + \frac{a}{v_1^2}}{p + \frac{a}{v_2^2}}$$

werden, wenn für $v - b$ seinen Wert $RT : \left(p + \frac{a}{v}\right)$ eingesetzt wird. Bei relativ niedrigen Temperaturen verschwindet p gegenüber $\frac{a_1}{v_1^2}$, aber $\frac{a_2}{v^2}$ gegenüber p [vgl. Zustgl. S. 174 (e)—175], so dass wir behalten:

$$s_2 - s_1 = R \log \frac{\frac{a_1}{v_1^2}}{p}.$$

Die Gleichung (5), nämlich $T(s_2 - s_1) = L$, wird somit

$$RT\left(\log \frac{a_1}{v_1^2} - \log p\right) = L,$$

folglich

$$\underline{\log p = -\frac{L}{RT} + \log \frac{a_1}{v_1^2}} \text{ (relativ niedrige Temp.),} \tag{5 a}$$

wo L durch (4 a) bekannt ist. Mit Berücksichtigung der Volumabhängigkeit von b wäre noch ein Glied mit $\log T$ hinzugekommen, und auch neben $\log \frac{a_1}{v_1^2}$ noch ein weiteres Glied (siehe hierüber ausführlicher Zustgl. S. 268—271).

Die sogenannte Dampfdruckkonstante C wird somit $= \log \frac{a_0}{v_0^2} +$ weitere Glieder, wenn sowohl v_1 wie L in Reihen ($v_1 = v_0 + \varphi T + \cdots$, $L = L_0 + \alpha T + \cdots$) entwickelt werden. Man kann also nicht sagen, dass diese Konstante unbestimmt bleibt; was wohl der Fall ist, wenn man — statt der Gleichheit der thermodynamischen Potentiale — die gleichwertige CLAPEYRONsche Beziehung benutzt. Dann folgt aus

$$\frac{dp}{dt} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} = \frac{L}{Tv_2}, \quad \text{also} \quad \frac{d \log p}{dt} = \frac{L}{Tpv_2} = \frac{L}{RT^2}$$

mit $L = L_0 + \alpha T + \beta T^2 + \cdots$ einfach:

$$\log p = -\frac{L_0}{RT} \text{ (+ Glieder mit } \log T,\ T, \text{ usw.)} + C,$$

wo jetzt die Integrationskonstante C unbestimmt bleibt.

V.

Die Grösse $\log p$ wird somit bei sehr niedrigen Temperaturen, wo die Glieder mit $\log T$, T, usw. in bezug auf das Hauptglied mit $\frac{1}{T}$ verschwinden, die Form

$$\log p = -\frac{L_0}{RT} + C \text{ (sehr niedrige Temp.)} \qquad (5b)$$

annehmen, wo sowohl $L_0 = \frac{a_0}{v_0}$ wie $C = \log \frac{a_0}{v_0^2}$ bis die tiefsten Temperaturen endlich bleiben, weil bei der Flüssigkeit a niemals $= 0$ werden kann. Und wie aus der Herleitung der Dampfdruckformel hervorgeht, wird dieses nicht durch Annahme einer etwaigen (aber unwahrscheinlichen) Entartung der thermischen Energie (welche nur die Größen k_1 und k_2 berührt, welche alsdann — statt endlich und einander gleich zu bleiben, beide sich dem Werte Null nähern, sei es auch auf verschiedene Weise) beeinflusst. Die potentielle Energie, mit der Anziehungsgrösse a zusammenhängend, und welche von vielen so gern vergessen wird, bleibt bestehen!

Und man sieht leicht ein, dass $\log p$ (siehe auch Fig. 3) sich bei $T = 0$ dem Werte $-\infty$ nähert, und $\frac{d \log p}{dt} = \frac{L}{RT^2}$ dem Werte $+\infty$ und niemals $= 0$, wie Herr v. Kolossowsky das ohne Beweis annimmt, um daraus zu beweisen, dass bei $T = 0$ auch $L = 0$ sein muss! Er vergisst dabei, dass die Annahme $\frac{d \log p}{dt} = 0$ bei $T = 0$ schon einschliesst, dass L bei sehr niedrigen Temperaturen wenigstens nach dem Gesetz $L = cT^3$ (damit $\frac{L}{RT^2}$ bei $T = 0$ verschwinden könnte) zu 0 nähert[1]), so dass er schon von vornherein annimmt, was er gerade beweisen will!

In allen oben in § IV zitierten Aufsätzen, in den letzteren sogar noch nach Zurücknahme des vorhergehenden in der Z. Physik, bleibt dieser Fehlschluss stehen.

Wäre wirklich L proportional T^3, so würde $\log p$ bei $T = 0$ den endlichen Wert c annehmen, also $p = e^c$, statt $= 0$ wie alle Versuche doch unzweifelhaft ergeben! Und würde man das vermeiden wollen, so müsste in $\log p = -\frac{c}{R} T^2 + C$, $C = -\infty$ sein, wodurch

[1]) Herr v. Kolossowsky nimmt nämlich richtig die Formel $\frac{d \log p}{dt} = \frac{L}{RT^2}$ als gültig an.

jedoch bei jedem Wert von T der Dampfdruck $= 0$ sein würde! Zu solchen Ergebnissen kommt man, wenn man den Boden der exakten Thermodynamik und der tatsächlichen Verhältnisse verlässt.

Wir lassen jetzt einige experimentelle Zahlenwerte betreffs des Heliums bis etwa 1·5° abs. folgen, woraus sich ersehen lässt, dass L nicht entfernt $= 0$ wird bei $T = 0$, sondern sich dem sehr endlichen Wert von 17·5 cal pro Grammol nähert.

Für die Dampfdrucke fand KAMERLINGH ONNES[1]):

$T_{abs} =$	1·475	(2·24)	3·516	(3·89)	4·205	$5{\cdot}19 = T_k$
$p_{mm} =$	4·15	(51)	359·5	(565)	757·5	1718
Formel	4·15	46	359·5	549	757·5	—

welche Werte durch die Formel[2]):

$$\log^{10} p^{mm} = -\frac{3{\cdot}8308}{T} + 2{\cdot}9044 + 0{\cdot}2107\, T$$

wiedergegeben werden (gültig bis an 4·2°). Die Werte bei 2·24° und 3·89° aus Comm. 119a sind weniger genau als die anderen Werte aus Comm. 147b. Für $L_0 : R$ bekommt man also $3{\cdot}8308 \times 2{\cdot}3026$, d. h. für L_0 $3{\cdot}8308 \times 2{\cdot}3026 \times 1{\cdot}9866 = 3{\cdot}8308 \times 4{\cdot}5743 = \mathbf{17{\cdot}52}$ gcal pro Grammol *He*.

Was L betrifft, so findet man dafür aus $L = RT^2 \dfrac{d \log p}{dt}$:

$T =$	0	1·0	2·0	3·0	3·5	4
$L =$	17·5	18·4	20·4	22·1	22·6	21·9
gefunden[3])	—	—	22·3	22·6	22·2	20·2

Man ersieht, dass L wenig Neigung zeigt bei $T = 0$ sich der Theorie Herrn v. KOLOSSOWSKYS zu fügen. Das Maximum bei 3·5°, sowie auch die maximale Flüssigkeitsdichte bei 2·3° und noch viel mehr merkwürdige Besonderheiten können alle erklärt werden durch die einfache Annahme (vgl. S. 1309—1310 der soeben zitierten Abhandlung):

$$\left.\begin{aligned} 10^6 a &= 39{\cdot}515 + 11{\cdot}178\, T - 1{\cdot}1177\, T^2 \quad (\text{gültig bis } T_k) \\ 10^6 b &= 1223{\cdot}4 + 118{\cdot}45\, T - 10{\cdot}356\, T^2 \quad (\text{gültig bis } \pm 2{\cdot}3^\circ) \end{aligned}\right\},$$

[1]) K. ONNES, Comm. Leiden 119a. 1911 und K. ONNES und S. WEBER, Comm. 147b. 1915. [2]) Vgl. meinen ausführlichen Aufsatz über das Helium in den Proc. k. Akad. Wet. Amsterdam **29**, 1303—1334. 1926; speziell die Tabellen auf S. 1317, 1319—1321 und 1331—1332. [3]) DANA und K. ONNES, Proc. k. Akad. Wet. Amsterdam **29**, 1051—1060. 1926.

ohne das es nötig ist, sogar nicht bei den tiefsten Temperaturen (die Dichtebestimmungen gehen bis 1·2°, die von L bis 1·5° herab), eine etwaige Energieentartung anzunehmen.

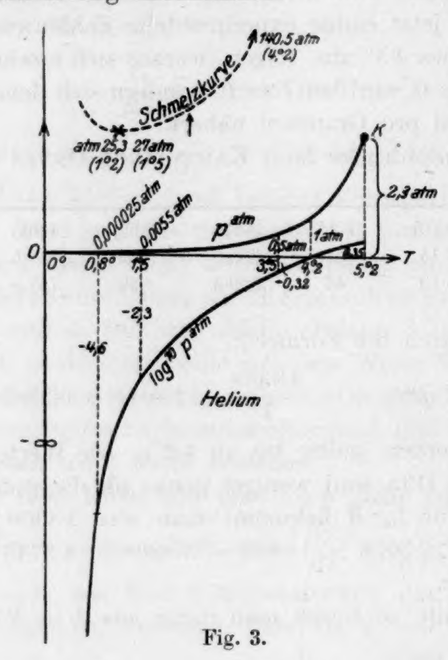


Fig. 3.

Siehe hier schliesslich noch einige Werte von p^{atm} und $\log p^{\text{atm}}$, um zu zeigen, dass $\log p$ sich zu $-\infty$ nähert, und $\dfrac{d \log p}{dt}$ zu $+\infty$ (vgl. Fig. 3); und nicht — wie die Herren Romantiker es wünschen — zu 0.

$T =$	(0·8)	1·5	2·2	3·5	3·9	4·2	5·2
$p^{\text{atm}} =$	0·000025	0·0055	0·061	0·47	0·72	1	2·3
$\log^{10} p^{\text{atm}} =$	− 4·60	− 2·26	− 1·22	− 0·23	− 0·14	0	0·35

Die genannten Herren vergessen, dass die Dampfdrucke von flüssigen (und auch festen) Metallen sich immer durch

$$\log p = -\frac{L_0}{T} + C$$

darstellen lassen, wo L_0 stets einen bedeutenden endlichen Wert besitzt, wodurch p (auch experimentell) bis auf Millionstel eines Millimeters hinabsinkt (und wo also auch $\log p$ fortwährend grösser negativ wird).

VI.

Sogar über die Tragweite der Thermodynamik besteht Unklarheit. So versucht z. B. Herr NJEGOVAN[1]) die Thermodynamik (speziell den Entropiebegriff) zu erweitern, weil dieselbe den Wert von vielen Konstanten (welche bekanntlich nur durch eine besondere Zustands- oder Energiegleichung gefunden werden können, d. h. durch Heranziehung von speziellen kinetischen oder quantentheoretischen Theorien über das Verhalten der Moleküle) unbestimmt lässt.

Aber das wusste man schon seit 70 Jahren! Man kann eben von der Thermodynamik nicht verlangen, was sie nicht geben kann. Sie beschränkt sich bekanntlich auf Beziehungen zwischen verschiedenen thermischen und calorischen Grössen in der Form von partiellen Differentialgleichungen. Aber sobald man dieselben integriert, kommen notwendig verschiedene Integrationskonstanten zum Vorschein, welche, wie gesagt, nur durch besondere Theorien berechnet werden können. Glücklicherweise fallen in vielen Fällen diese Konstanten (k, s_0, e_0 usw.) in den Rechnungen weg, wie z. B. in unserem obigen Beispiel des Gleichgewichtes Flüssig-Dampf. Aber für die Dampfdruckkonstante $C = \log \frac{a_0}{v_0^2}$, welche aus der Integration von $\int \frac{dv}{v-b}$ hervorgegangen ist (siehe oben) und wo $v - b$ aus $\left(\frac{dp}{dt}\right)_v$ entstanden ist, braucht man doch eine Zustandsgleichung. Und wo die Konstanten nicht wegfallen, z. B. in den Gleichgewichten zwischen flüssig oder Dampf und einer festen Phase (siehe z. B. den vierten der oben in § IV zitierten Aufsätze), muss man wiederum spezielle Annahmen benutzen — oder die Konstanten einfach stehen lassen und ihren Wert experimentell bestimmen, z. B. bei Gasreaktionen, wo die verschiedenen Entropiekonstanten die Gleichgewichtskonstante K bestimmen[2]).

Ein gutes Beispiel für das oben Gesagte liefert die bekannte Beziehung $\frac{d C_v}{dv} = T\left(\frac{d^2 p}{dt^2}\right)_v$, welche integriert

$$C_v = k_\infty + \int_\infty^v \left(\frac{d^2 p}{dt^2}\right)_v dv, \quad \text{oder} \quad = k_0 + \int_{v_0}^v \left(\frac{d^2 p}{dt^2}\right)_v dv$$

---

[1]) J. chim. phys. 25, 65—69. 1928: Une extension de la notion de l'Entropie.

[2]) Siehe speziell über die physikalische Bedeutung der „Entropiekonstante" und ihren Wert meinen jüngsten Aufsatz in der Z. Physik. 45, 635—649. 1927, schon oben zitiert.

ergibt, und wo k_∞ oder k_0 der von v unabhängige Teil der spezifischen Wärme (bei Flüssigkeiten und Gasen die spezifische Wärme bei unendlich grossem konstantem Volum; bei festen Körpern die spezifische Wärme beim Grenzvolum v_0) nur durch spezielle Annahme, z. B. bei festen Körpern durch die Debyesche Energiegleichung, bestimmt werden können.

Aber Herr Njegovan irrt sich, wenn er (loc. cit. S. 69) sagt, „dass die ‚Thermodynamik' nur will, dass C_v (und C_p) bei $T = 0$ verschwinden"! Die „Thermodynamik" besagt darüber nichts, und nur bezüglich C_v bei **festen** Körpern weiss man durch spezielle Theorien (durch die quantentheoretische Energieformel von Planck-Einstein oder Debye), dass diese Grösse bei $T = 0$ verschwindet. Bei Gasen und Flüssigkeiten ist es sicher nicht wahr (siehe oben); kein einziges (thermodynamisches) Theorem würde darüber etwas aussagen können!

Tavel sur Clarens, im Februar 1928.

Bücherschau.

Handbuch der Experimentalphysik, herausgegeben von W. Wien und F. Harms. Band XXI. G. Joos und E. v. Angerer, Spektroskopie I. Johannes Stark, Starkeffekt. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1927.

Band XXI des „Handbuch der Experimentalphysik" mit dem Untertitel „Spektroskopie I" enthält Apparate und Methoden der Spektroskopie von E. v. Angerer, Anregung der Spektren von Georg Joos und den Starkeffekt von Johannes Stark. Es soll zunächst betont werden, dass die drei Verfasser ihrer Aufgabe, für ein Handbuch der Experimentalphysik zu schreiben, in hervorragendem Masse gerecht werden. Der spezielle Inhalt, besonders der Artikel von v. Angerer und von Joos enthält Fragen, welche für den physikalischen Chemiker von ganz besonderer Bedeutung sind. Und die Abfassung selbst spezieller Fragen ist durchweg so gehalten, dass der physikalische Chemiker sie ohne Spezialstudium mit grossem Nutzen durcharbeiten wird.

Der Beitrag von v. Angerer — im Handbuch auffälligerweise an zweiter Stelle stehend, die Seiten 205 bis 391 umfassend — enthält zunächst eine ausgezeichnete Zusammenfassung der verschiedenen Spektroskope. Man findet, was man in einem Artikel v. Angerers allerdings auch erwartet, sehr zahlreiche praktische Hinweise, überall Zahlenangaben, bei Apparatkonstruktionen über Brennweite, Öffnungsverhältnisse, Glassorten, optische Daten der verwendeten Prismen, Spiegel und Gitter, Rezepte für Lichtfilter mit Wellenlängenangaben usw. Es werden die verschiedenen Typen (Prismenspektroskope, Gitterspektroskope und Interferenzspektroskope) beschrieben, von den einfachsten Modellen bis zu den hochwertigen Apparaten der besten Firmen. Es werden die Maschinen zur Herstellung der Gitter kurz behandelt und Prüfungs- und Justiervorschriften angegeben. Eingeschaltet ist eine kurze Behandlung der Theorie der Gitter, welche G. Joos verfasst hat (unter Beschränkung auf das Wesentlichste, jedoch ohne so wichtige Fragen wie das Echelette-Gitter auszulassen). Bei den Beschreibungen der Methoden zur Aufstellung der Konkavgitter wird ausführlich die Tübinger Aufstellung besprochen. Kurz hingewiesen wird auf die neuen Versuche von Runge und Mannkopf, den Astigmatismus der Konkavgitter zu beseitigen. Die Beschreibung der Gittervakuumspektrographen enthält leider keine Abbildung. Ultrarotgitter werden kurz beschrieben. Wichtig ist ein „Vergleich von Gitter- und Prismenspektrographen". Bei den Interferenzapparaten ist jedes Instrument bezüglich seiner Wirkungsweise und

seines praktischen Gebrauchs beschrieben. Es ist die Kreuzung von Interferenzapparaten behandelt, das MICHELSON-Interferometer, das FABRY-PEROT-Etalon. Auch die Verwendung desselben zu Ultrarotwellenlängenmessungen und Linienstrukturuntersuchungen von IGNATIEF ist behandelt. Sodann folgt ein Abschnitt über Methoden der Spektroskopie, welcher im wesentlichen die Grundlagen der Wellenlängenmessung, die Normallichtquellen, Angaben für photographische Aufnahmen (z. B. Sensibilisatoren), phosphorographische, thermoelektrische, bolometrische und spektrophotometrische Methoden enthält. Auch hier nimmt überwiegenden Raum das rein Experimentelle ein. Man muss Herrn v. ANGERER aufrichtig dankbar sein für dieses Sammeln experimenteller Angaben, darf aber auch hier nicht verschweigen, dass sie dadurch besonderen Wert bekommen, dass er sie vielfach selbst probiert, oft sogar ausgearbeitet hat.

Ganz anderen Charakter hat zunächst der Artikel von Joos über die „Anregung von Spektren". Beginnt v. ANGERER mit „Spalt, Linsen und Prismen", so heisst es bei Joos in den ertsen Kapiteln „PLANCKscher Oscillator, Rotator, Phasenintegral" usw., also wie es scheint, sehr wenig „Experimentalphysik"! Aber es kann keine Frage sein, dass es heute unmöglich ist, eine Spektroskopie ganz ohne Theorie zu schreiben. Joos findet meisterhaft den Weg, auf dem ihm auch der Experimentalphysiker folgen kann. Und wenn auch bei der Kürze der Darstellung wohl nicht jede Neugierde nach der Herkunft der Formeln befriedigt wird, so ist der verbindende Text vielfach so klar und geschickt gefasst, dass man so recht das Physikalische der neuen Theorien versteht. Auch die Einarbeitung von experimentell erhaltenen Daten in die Theorie ist sehr gut gelungen. Nachdem noch eine kurze Übersicht über Moleküle und Bandenspektren gegeben ist, folgt als Hauptteil „Quantitative Anregungsversuche". Jetzt bewegt sich auch Joos ganz im Experimentellen. Es werden die Methoden der Anregung durch Elektronenstoss beschrieben — nicht erschöpfend, aber wohl alle typischen Züge der verschiedenen Methoden enthaltend — die Frage der Ausbeute der Polarisation, es werden reichlich Schaltungsskizzen gegeben und Anregungskurven diskutiert (schade, dass LENARD diesen Band nicht lesen konnte, ehe er seinen Artikel in Band XIV geschrieben hat, und auch STARK hätte aus seiner Lektüre für seinen Starkeffektartikel manches Beachtenswerte hier finden können!). Sodann wird die thermische Anregung behandelt, unter anderem KINGS Versuche und seine Spektrallinienklassifikation und ihre Bedeutung für die kosmische Physik, die Absorptionsspektren und die Resonnanz. Hier sind eingehend die Auslöschungsversuche, unter anderem die Versuche von WOOD und ELLET, HANLE, FERMI und RASETTI behandelt. Es folgt die Anregung durch Stösse zweiter Art, die eigentliche Chemiluminiscenz. Das 3. Kapitel behandelt Breite der Spektrallinien, Leuchtdauer der Atome und verwandte Prozesse. Hier werden die experimentellen Ergebnisse nur kurz besprochen, ohne Eingehen auf die experimentellen Methoden (Näheres in Band XIV des Handbuches, Artikel W. WIEN). Schliesslich wird Dopplereffekt, intramolekularer Starkeffekt, unsymmetrische Stossverbreiterung und Gravitationsverschiebung (alles nur sehr kurz) behandelt. Das 4. Kapitel „Die gebräuchlichen Lichtquellen" ist wieder mehr experimentell, es werden die verschiedenen Bogen mechanisch, elektrisch und optisch beschrieben, besonders Vakuumbogenlampe und Funken; sowie Geislerröhren, elektrodenloser Ringstrom, bei dem allerdings sehr viel wichtige Literatur nicht behandelt ist, die ANDERSONschen Funken, Unterwasserfunken. Die Lektüre dieses 200 Seiten grossen

Abschnitts kann sehr empfohlen werden, aber es ist keine leichte Aufgabe, denn es ist in diesem kleinen Raum eine ausserordentliche Menge von Material in gedrängtester Form behandelt.

Ganz im Gegensatz hierzu behandelt JOH. STARK den Starkeffekt mit epischer Breite, man möchte fast sagen, mit väterlicher Liebe! Auf 150 Seiten werden nach einer Einleitung über „Träger der Serienspektren" (die dem Referenten unklar geblieben ist) und Angaben über die Serienbezeichnung (ohne Quantenzahlen), die Methoden zur Untersuchung des Starkeffekts gegeben (ausser STARK unter anderen GEHRCKE, LO SURDO, LADENBURG). Es folgen sehr ausführliche Besprechungen der Einzeluntersuchungen, die ja zu einem grossen Teil STARK und seiner Schule zu verdanken sind. Es ist eine Menge von sehr wichtigen, weiterer Klärung bedürftigen Materials gegeben, so dass ein eingehendes Studium der STARKschen Darstellung für jeden Experimentalphysiker von grösster Bedeutung ist. Man erkennt von Absatz zu Absatz mehr, wieviel saubere experimentelle Arbeit noch fehlt. Wichtige Fragen (z. B. S. 433 Intensitätsverhältnisse) müssen offenbar ganz neu untersucht werden, da auch STARKS Plattenmaterial über Wasserstoff nicht mehr vorhanden ist. Kapitel 6 und zum Teil auch Kapitel 7 enthalten spekulative Betrachtungen.

STARK hat ja seine eigenen Anschauungen über atomtheoretische Fragen, die sich bei näherem Zusehen eigentlich wesentlich nur durch eine andere (umständlichere und unverständlichere) Nomenklatur von der — im übrigen ignorierten — BOHRschen Atomtheorie unterscheiden. Bei dem Versuch, anderen (oder sich selbst?) seine Theorie klar zu machen, verschwendet er reichlich Raum, was man sich wohl in einer Monographie, nicht aber in einem Handbuch gefallen lassen kann. Hier interessieren STARKS „frühere Auffassungen" und ihre häufigen Wandlungen doch wirklich nicht. Ich will nicht auf Einzelheiten eingehen, der Leser wird manche Überraschung mit vergnügtem Lächeln hinnehmen. Zum Schluss nimmt STARK auf 2 Seiten auch Stellung zu den Theorien, den „Zerlegungsformeln" von BOHR, SCHWARZSCHILD, EPSTEIN und KRAMERS, denen er „Elemente der Theorie, welche gewissen Verhältnissen in der physikalischen Wirklichkeit entsprechen dürften", zubilligt. Im übrigen lehnt er (unter Hinweis auf W. WIEN) die BOHRsche Theorie in ihren Grundzügen ab, obgleich er sie in systematischer und heuristischer Beziehung „anerkennt, ja bewundert". Hierin ist sich STARK also mit allen Physikern einig. Referent möchte ähnliches von STARKschen Theorien sagen, denn sie hatten für STARK ungeheuren heuristischen Wert, verdanken wir ihnen doch den Starkeffekt und so manche andere Entdeckung. Aber es fehlt ihnen die systematische Klarheit der BOHRschen Theorien, welche deshalb so ungeheuer allgemein befruchtend sich auswirkten; deshalb schätzen wir BOHRS Theorie, an STARK aber seine Effekte und seine Experimentierkunst.

Zum Schluss sei betont, dass auch dieser Band des Handbuchs sich wieder durch hervorragende Ausstattung auszeichnet, auch die Spektralaufnahmen im Text sind sehr gut. Die Literaturangaben scheinen sehr vollständig und wie Stichproben zeigten, sehr gewissenhaft zu sein. Man muss sagen, dass der Band im ganzen eine sehr begrüssenswerte Vermehrung der Literatur über moderne Fragen darstellt.

Walther Gerlach.

Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, von Prof. Dr. R. Kremann. Band V des Handbuchs der allgemeinen Chemie, herausgegeben von Paul Walden und Carl Drucker. 8°. 75 Abbildungen. 597 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Brosch. M. 46.50, geb. M. 49.—.

Wenn heute immer mehr das von einem Manne geschriebene Handbuch durch das Sammelwerk ersetzt wird, dessen einzelne Teile von besonders sachkundigen Forschern verfasst sind, so liegt das — wie ich glaube — wohl vielfach nicht daran, dass die Tiefe der Wissenschaft so zunimmt, dass der Einzelne den Überblick verliert, sondern vielmehr an der Breite des Umfangs wissenschaftlicher Betätigung. Dafür scheint mir auch der vorliegende Band des ehemalig Ostwaldschen, jetzt von Drucker und Walden herausgegebenen Handbuchs der allgemeinen Chemie ein Beispiel zu sein, in dem von Kremann die mechanischen Eigenschaften flüssiger Stoffe dargestellt werden. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um die Volumverhältnisse (Dichte, Kompressibilität), die innere Reibung und die Oberflächenspannung reiner Flüssigkeiten, von Flüssigkeitsgemischen und Lösungen; das sind gewiss sehr wichtige und für den flüssigen Zustand grundlegende Eigenschaften, aber man ist doch erstaunt, dass 572 grosse und eng bedruckte Seiten nötig sind, um das hierher gehörige Wissensgebiet anschaulich zu schildern. Der Verfasser hat einerseits die älteren Untersuchungen gebührend berücksichtigt, deren Ergebnisse das Fundament unserer Kenntnisse bilden, und andererseits die neueren und neuesten Arbeiten eingehend zusammengefasst, deren Gang den weiteren Fortschritt unserer Wissenschaft zeigt und in die zukünftige Entwicklung hinausdeutet. Dabei gewinnt man den Eindruck, dass der Verfasser weniger eine kritische Auswahl des Wesentlichen geben wollte, als eine möglichst vollständige Übersicht über alle einschlägigen Arbeiten, und man wird ihm für den Zweck des Handbuchs beipflichten, denn der Ostwald-Drucker-Walden ist berufen, für viele Jahre hindurch als das wichtigste Nachschlagewerk der Physikochemiker zu dienen.

Bei jedem der erwähnten drei Hauptgegenstände werden zuerst die genaue Definition und experimentelle Bestimmung der betreffenden Eigenschaft gegeben, dann folgen die Beziehungen zu anderen physikalischen Eigenschaften, darauf der Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung und schliesslich Angaben über die Eigenschaften bei Gemischen und Lösungen, wobei auch die kolloiden Lösungen mitbehandelt werden. Wie aus dem oben Gesagten schon hervorgeht, hat der Verfasser mit der grössten Gewissenhaftigkeit alles zusammengetragen und alle Zusammenhänge mit — man darf wohl sagen liebevoller — Sorgfalt geschildert. Es kann daher als sicher ausgesprochen werden, dass der „Kremann" auf dem Gebiet der mechanischen Eigenschaften flüssiger Systeme für lange Zeit unentbehrlich für alle sein wird, die in irgendeiner Weise auf diesem Gebiete arbeiten. Bei der Bedeutung z. B. der Viskosität und der Oberflächenspannung geht die Zahl der Interessenten weit über den Kreis der Physikochemiker heraus; auch die Chemiker und Physiker, die Technologen und Biologen werden Belehrung und Anregung finden.

Auf die Anregung, welche die Lektüre des Buches dem Forscher gewährt, möchte ich noch ganz besonders hinweisen. Wer mit kundigem Blick das Buch mit seinen zahlreichen Angaben und Hinweisen durchliest, wird dabei neben den grossen Fortschritten auch die Grenzen unseres Wissens deutlich vor Augen gestellt bekommen, und wir müssen dem Verfasser dankbar sein, dass er uns zu neuen Problemen hinführt. *W. Herz.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. Emil Abderhalden. Abteilung I: Chemische Methoden. Urban & Schwarzenberg, Berlin—Wien 1927.

Teil 2, 1. Hälfte, Heft 2 (Lieferung 237). Siegfried Edlbacher-Heidelberg: Diazotieren; Ernst Maschmann-Frankfurt a. M.: Ätzalkalischmelze, Nitrieren.

Da die Diazotierung für den biologischen Chemiker kaum grössere Bedeutung hat, gibt Verfasser auf 5 Seiten ein brauchbares Schema.

Ernst Maschmann beschränkt sich für die Ätzalkalischmelze im wesentlichen auf physiologisch-chemisch wichtige Anwendungen (51 Seiten), Indigo- und Indanthrensynthese als Beispiele für die technische Bedeutung. Die Zusammenstellung kann für Spezialzwecke einen gewissen Nutzen haben.

Derselbe Verfasser bearbeitet auf 152 Seiten das Kapitel Nitrieren. Die Arbeit liest sich gut, die getroffene Auswahl kann man gelten lassen, doch würde Referent mehr Vorsicht bei der Angabe von Darstellungsvorschriften gefährlicher Substanzen anraten. S. 609 z. B. wird die Pictetsche Vorschrift für Acetylnitrat (von 1907) gegeben, von dem man heute weiss, dass es ein recht tückischer Explosivstoff ist, ohne dass sich irgendein entsprechender Hinweis fände.

2. Teil 2, 1. Hälfte, Heft 3 (Lieferung 237). Josef Halberkann-Hamburg: Alkylieren. 220 Seiten.

Verfasser hat sich bemüht, das weitverstreute Material zu sammeln und zu gliedern. Die ausserordentlich wichtigen Methylierungsarbeiten in der Zuckerchemie werden etwas sehr kurz behandelt. Ferner wäre es gut, die namentlich für den Nicht-Fachchemiker notwendigen Hinweise auf etwaige Giftwirkungen stets bei der ersten Erwähnung zu bringen (Diazomethan, S. 661 fehlt der Hinweis, er wird erst S. 724 nachgeholt). Die Arbeit besteht im wesentlichen aus einer Zusammenstellung von Arbeitsvorschriften.

3. Teil 2, 1. Hälfte, Heft 4 (Schluss) (Lieferung 240). Josef Halberkann-Hamburg: Acylieren-Acetalisieren.

Für den ersten Teil gilt das oben über den Abschnitt Alkylieren Gesagte, hier zeigen sich indessen recht störende sprachliche Härten; ganze Sätze sind einfach unverständlich (S. 870, Zeile 3 von oben), oder was heisst, S. 865: „In gleicher Richtung verläuft das Bestreben, das Hydroxyl vorübergehend auszuschalten, damit sie nicht mit einer anderen Gruppe des Moleküls in Wettbewerb treten kann.“? Ein erfahrener Organiker weiss natürlich, was damit gemeint ist, ein Lernender steht solchen Aussprüchen machtlos gegenüber.

Der Abschnitt Acetalisieren scheint Verfasser besser gelegen zu haben, das Thema ist leichter zu übersehen und wird mit ziemlicher Breite auf fast 100 Seiten behandelt. „Ketone mit gradlinigen Radikalen“ (normalen Kohlenstoffketten) finden sich auf S. 1103, im übrigen scheint sich Verfasser mit der deutschen Sprache etwas besser, wenn auch noch nicht sehr nahe befreundet zu haben. Als Materialsammlung betrachtet, ist die Arbeit nicht ohne Nutzen.

4. Teil 2, 2. Hälfte, Heft 1 (Lieferung 244). Hans Sickel-Halle a. d. S.: Aminieren und Amidieren. 98 Seiten.

Eine sehr sorgfältige Sammlung von Vorschriften, in der der Verfasser sich auf das Auswählen und Ordnen — wie es Referent scheint, mit Geschick — beschränkt,

nachdem er in einer 7 Seiten umfassenden Einleitung klar das Thema gestellt hat. Sehr brauchbar ist der Anhang, der in Form von Stichworten, unter Hauptabschnitte gruppiert, eine Art von methodischem Register bietet. *C. Weygand.*

Physikalisch-chemische Übungen von W. A. Roth. Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. VIII + 316 Seiten mit 71 Abbildungen im Text. Leopold Voss, Leipzig 1928. Geh. M. 13.—, geb. M. 15.—.

Das bekannte Übungsbuch von W. A. Roth erscheint diesmal wieder in einer neuen „friedensmässigen" Form. Erhalten ist ihm geblieben die bisherige Ausrüstung für die Ausbildung in den klassischen Methoden der physikalischen Chemie: Bestimmung von Molekulargewichten, Gleichgewichten, Reaktionsgeschwindigkeiten, thermochemischen Daten und optischen Konstanten, elektrochemische Messungen und kolloidchemische Demonstrationen.

Besonders zu erwähnen ist die Neubearbeitung der Abschnitte Thermochemie und Elektrochemie, Anwendungen auf die physikalisch-chemische Analyse, sowie eine gründlichere theoretische Behandlung der Aufgaben. Die Vermeidung einer formal mathematischen Darstellung dürfte unter den heutigen Voraussetzungen gar nicht nötig sein.

Dem Mangel an „trockenen" Gleichgewichtsversuchen liesse sich vielleicht durch Einführung einer Carbonatdissoziation ($CdCO_3$) abhelfen.

Durch die sorgfältigen praktischen und rechnerischen Ausführungen stellt das Ganze eine gründliche Erziehung zu klarem und kritischem Überlegen, einen rechten Drill für vernünftiges Experimentieren dar. *Sachse.*

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege von Formanek-Knop. 2. Teil, 4. Lieferung. Julius Springer, Berlin 1927. Preis M. 39.—.

Diese Lieferung (Besprechung der 3. Lieferung siehe diese Zeitschrift, Bd. 126, S. 158) enthält die Absorptionsspektren der **Küpenfarbstoffe**. Es sind die entsprechenden Produkte sämtlicher Fabriken aufgenommen worden, die bis Juni 1927 in den Handel kamen. Da auch die bekannten Konstitutionsformeln angegeben werden, bildet diese Lieferung eine wichtige Ergänzung zu den weniger vollständigen Farbstofftabellen. Das charakteristische chemische Verhalten der Küpenfarbstoffe rechtfertigt ihre besondere Behandlung in einem Bändchen, dessen Erscheinen auch die Praktiker wegen der immer steigenden Bedeutung jener Farbstoffe begrüssen werden. *Weissberger.*

Chemiker-Kalender 1928. Drei Bände in einen. Etwa 1200 Seiten. Herausgeber: J. Koppel, Berlin 1928. Preis M. 18.—.

Der neue Jahrgang des Chemikerkalenders bedarf nicht vieler Worte zur Einführung, handelt es sich doch wohl um das verbreitetste Buch unserer chemischen Literatur. Wir alle wissen, dass dieser „Kalender" ein wissenschaftliches Tabellenwerk von hohem Rang ist, an dessen Vervollkommnung der Herausgeber mit zahlreichen hervorragenden Mitarbeitern unablässig arbeitet. Auch der vorliegende Jahrgang weist eine Reihe wichtiger Neuerungen auf, unter denen die Neubearbeitung der viel benutzten Löslichkeitstabellen und eine Umgestaltung der Optik genannt sein mögen.

Der eigentliche Kalender mit einer kurzen, aber vorzüglich ausgewählten Zusammenstellung der wichtigsten Tabellen bildet den ersten Band. Es sei dem Verlag gegenüber der Wunsch geäussert, dieses handliche Bändchen, das in der Tasche des Laboratoriumskittels Platz hat, gesondert abzugeben. Viele seiner Freunde würden es dann jährlich neu kaufen.

A. Finkelstein.

Materiewellen und Quantenmechanik, von A. Haas. VI und 160 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1928. Geh. M. 6.50, geb. M. 7.50.

Als die ersten grundlegenden Arbeiten von Heisenberg über eine neue, dem atomaren Geschehen angepasste Mechanik erschienen, waren die meisten Physiker überzeugt, dass es sich hier um eine Geheimwissenschaft handle, die nur wenigen Auserwählten zugänglich ist. Und nun wird in der vorliegenden Schrift der Versuch unternommen, nicht nur den ganzen Komplex der Atommechanik, sondern auch noch die mit ihr in loserem Zusammenhang stehende, neue Statistik einem Leserkreis auseinander zu setzen, bei dem nichts weiter als die Elemente der höheren Analysis vorausgesetzt wird. Dieser Versuch ist glänzend gelungen, so dass das Buch jedem, der sich mit Atommechanik befassen will, vor der Lektüre der wesentlich schwierigeren Originalabhandlungen aufs wärmste empfohlen werden kann. Aber auch der Fernerstehende, der sich über den jetzigen Stand der Fragen unterrichten will, wird hier ohne grosse Anstrengungen alles wesentliche finden.

Nach einem einleitenden Kapitel über die Probleme der Atommechanik, die sich aus der Bohrschen Theorie des Atombaus zwangsläufig ergaben, und einem zweiten Kapitel, in welchem die Begriffe der Wellengruppen, der Fermatsche Satz des kürzesten Lichtwegs und sein mechanisches Analogon auseinandergesetzt werden, tritt im dritten Kapitel die Grundlage der Wellenmechanik auf: die so fruchtbare und ebenso unbegreifbare Hypothese de Broglies, dass jeder Bewegung eines Materieteilchens wie eines Lichtquants eine Wellenbewegung des „Weltuntergrunds" zugeordnet ist, welche die Führung des Teilchens übernimmt. Im nächsten Kapitel, das in mancher Hinsicht die Linie der Entwicklung etwas unterbricht, wird ein interessanter, vom Verfasser entdeckter Zusammenhang mit der Relativitätstheorie erläutert. Das fünfte Kapitel bringt nun einen Überblick über die bedeutsamen Versuche der letzten Zeit, welche eine Beugung der Materiewellen zeigen. Im sechsten Kapitel wird dann die Schrödingersche Theorie des Atombaus entwickelt, welche ja eine konsequente Weiterbildung der de Broglieschen Gedanken darstellt. Wenn auch die ursprüngliche Hoffnung, mit Hilfe der Schrödingerschen Ansätze die inneratomaren Vorgänge zwar nicht mehr nach Art von Planetensystemen, wohl aber durch gut vorstellbare Fluktuationen der zerflossenen Elektronenladung darzustellen, mehr und mehr schwindet und an ihre Stelle eine Auffassung tritt, welche die der Wellengleichung gehorchende Grösse ψ, die ursprünglich in engstem Zusammenhang mit der in einem Atom an verschiedenen Orten herrschenden Ladungsdichte stand, nur noch als ein Mass der Wahrscheinlichkeit annimmt, so ist es doch vom pädagogischen Standpunkt sehr zu begrüssen, dass diese Wendung ins Statistische erst ziemlich spät kommt. Mit ihrer Einführung wird die bisherige Anschaulichkeit der Wellenmechanik aufgegeben. Damit rückt sie auf dieselbe Stufe mit der nun behandelten Heisenbergschen Quantenmechanik. Ihre elegante mathematische Darstellung durch Matrizen und der Nachweis der mathematischen Gleichwertigkeit mit der Schrödingerschen Theorie bildet den Inhalt der nächsten Kapitel. Der

letzte Teil des Buchs ist den neuen Statistiken von BOSE und FERMI gewidmet. Die Grundlage der FERMI-Statistik bildet bekanntlich das PAULIsche Prinzip des Verbots äquivalenter Elektronen, das mit einem Schlag die Formel des periodischen Systems gibt. Ihm ist daher ein besonderes Kapitel gewidmet. Zum Schluss wird noch auf eine Anzahl von Arbeiten hingewiesen, welche weitere Anwendungen der neuen Atomphysik darstellen. Unter diesen sei besonders die Erklärung der nichtpolaren chemischen Bindung erwähnt, die als quantenmechanisches Resonanzphänomen im Rahmen der BOHRschen Theorie keine Erklärung fand und die allein schon den Physikochemiker zu eingehenderer Beschäftigung mit der neuen Atommechanik führen wird. Ein Verzeichnis der wichtigsten Originalarbeiten schliesst das gar nicht umfangreiche Buch, das sicher dazu beitragen wird, dass die neue Atomphysik weiten Kreisen zugänglich wird. *Joos.*

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigungen.

In der Abhandlung von H. FREUNDLICH und H. A. ABRAMSON

Über die kataphoretische Wanderungsgeschwindigkeit gröberer Teilchen in Solen und Gelen. II.

Z. physikal. Chem. **133**, 51. 1928 ist folgendes zu berichtigen:

Bei dem Ausarbeiten dieser Untersuchung wurde übersehen, dass die Proteinkonzentrationen nicht in Grammen im Liter angegeben sind, sondern in Grammen in cm³. Die Angaben der Tabelle 3 und der Fig. 2 und 3 sind entsprechend zu verbessern. Auch die Berechnung der Schichtdicke der adsorbierten Eiweissschicht auf S. 61/62 ist als unzutreffend zu streichen. Es ist nicht daraus zu schliessen, dass die adsorbierte Schicht 1000 mal dicker ist, sondern vielmehr, dass nicht die gesamte Eiweissmenge an den Quarzteilchen adsorbiert ist, sondern nur ein unbekannter Bruchteil. Die in der Arbeit sonst beschriebenen Erscheinungen werden durch diesen Irrtum nicht beeinträchtigt.

In der Abhandlung von H. v. HALBAN und J. EISENBRAND

Zur Kenntnis des Zustandes starker Elektrolyte in konzentrierter Lösung

Z. physikal. Chem. **132**, 401—432. 1928 ist die Fig. 9 in folgender Weise zu korrigieren:

Auf der Abzissenachse muss es statt 488·5 428·5 heissen und die Punkte der Kurven für KNO_2 bei 405 mμ sind um 0·5 zu hoch eingezeichnet, die richtigen Ordinaten sind — **0·474** und — **0·368**.

Zur Deutung der diffusen Molekülspektren.

Versuche zum photochemischen Ammoniakzerfall.

Von

K. F. Bonhoeffer und L. Farkas.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 2. 28.)

In zwei vorangehenden Mitteilungen über den photochemischen Jodwasserstoffzerfall[1]) wurde gezeigt, dass der Jodwasserstoff durch ultraviolettes Licht in ein Jodatom und ein Wasserstoffatom zerlegt wird. Dieser Schluss wurde aus dem kontinuierlichen Verlauf des Spektrums gezogen und durch den direkten Nachweis der freien Atome bestätigt. Als spektroskopisches Kriterium galt, dass ein echt kontinuierliches Absorptionsspektrum bei einem isolierten Molekül einem primären Dissoziationsprozess, ein aus diskreten Linien bestehendes Bandenspektrum einer primären Anregung entspricht. Nun hat V. Henri[2]) seit längerer Zeit darauf hingewiesen, dass es einen Typ von Molekülspektren gäbe, der zwar deutliche Beziehung zu einem Bandenspektrum hat, bei dem aber nicht diskrete Linien auftreten. Es kommt z. B. bei diesen „Prädissoziationsspektren" vor, dass zwar die Kantenstruktur eines solchen Spektrums zu erkennen ist, das Spektrum aber selbst bei niedersten Drucken kontinuierlich bleibt, eine Auflösung der Rotationslinien also nicht gelingt.

Während die meisten von Henri untersuchten Moleküle komplizierter Natur sind, so sind doch einige darunter, bei denen es sofort einleuchtet, dass etwas Besonderes vorliegen muss. Das beste Beispiel scheint uns das Ammoniakabsorptionsspektrum zu sein, das von Henri[3]) untersucht und neuerdings von Leifson[4]) bis ins kurz-

---

[1]) Bonhoeffer und Steiner, Z. physikal. Chem. **122**, 287. 1926. Bonhoeffer und Farkas, Z. physikal. Chem. **132**, 235. 1928. [2]) V. Henri, Photochimie. 1919. Structure des Molécules. 1925. [3]) V. Henri, loc. cit. [4]) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73. 1926.

wellige Ultraviolett verfolgt wurde. Nach LEIFSON besteht es aus einer Reihe diffuser Bänder in der Gegend von 2301 bis 1600 Å, die ohne deutliche Abschattierung im Abstand von 30 bis 50 Å voneinander verlaufen. Die Bänder entsprechen den Teilbanden eines normalen Bandensystems. Dass beim NH_3 keine Auflösung in Rotationslinien gelingt, ist besonders auffallend, da es als Wasserstoffverbindung ein sehr kleines Trägheitsmoment und deswegen einen grossen Linienabstand haben sollte. Das ultrarote Absorptionsspektrum zeigt völlig normales Verhalten[1]). Die Grösse der Schwingungsquanten im Ultrarot stimmt zu der Auffassung der Bänder im Ultraviolett als Teilbanden [Grundton $\nu \sim 850\ \mathrm{cm}^{-1}$]. HENRI beschreibt diese Erscheinung der „Prädissoziationsspektren" dadurch, dass er sagt, das Molekül gehe in einen angeregten bezüglich der Rotation ungequantelten Zustand über, bei dem das Molekül im Gegensatz zu gewöhnlichen Absorptionsprozessen stark deformiert werde.

Die Ursache der Diffusität der Teilbanden liegt offenbar an einer abnormen Linienbreite. Man kann vermuten, dass irgendein Prozess die normale Lebensdauer im angeregten Zustand des Moleküls verkürzt und auf diese Weise vergrössert. Da der Druck des Gases niedrig ist, kommen KLEIN-ROSSELAND-Stösse zweiter Art mit Fremdmolekülen nicht in Frage und man wird dazu gedrängt, an die „inneren" Stösse zweiter Art von ROSSELAND[2]) zu denken, mit denen man die von AUGER[3]) gefundenen „strahlungslosen Quantensprünge" deutet. Der AUGER-Prozess besteht darin, dass ein angeregtes Atom an Stelle eines Lichtquants ein Elektron entsprechender Geschwindigkeit emittiert. Liegt z. B. ein in der K-Schale ionisiertes Atom vor, so wird an Stelle einer Emission einer Linie der K-Serie ein Elektron aus höheren Schalen abionisiert. Ebenso wie bei einem angeregten Atom durch äusseren Stoss Quantenenergie in Translationsenergie verwandelt werden kann, so soll auch eine spontane Umwandlung in Translationsenergie möglich sein, sofern Trennung in zwei Teile erfolgen kann. Nach der neuen Quantentheorie müssen solche Prozesse ab und zu vorkommen und man kann in gewissen Fällen quantitativ die Häufigkeit abschätzen [FUES[4]), WENTZEL[5])]. Der Prozess ist im HEISENBERGschen Sinne als eine Resonanzerscheinung zwischen dem diskreten Spektrum des die K-Schale auffüllenden Elektrons und dem

[1]) SCHIERKOLK, Z. Physik 29, 277. 1924. [2]) S. ROSSELAND, Z. Physik 14, 173. 1923. [3]) P. AUGER, L'effet photoélectrique composé, Thèses. Paris 1926. [4]) FUES, Z. Physik 43, 726. 1927. [5]) WENTZEL, Z. Physik 43, 524. 1927.

kontinuierlichen des wegfliegenden zu deuten (siehe Fig. 1). Wir möchten also vermuten, dass im Fall eines solchen oben beschriebenen Spektrums die Verwaschenheit durch Linienverbreitung hervorgerufen ist, die von einem schnellen Spontanzerfall des angeregten Moleküls herrührt. Das in der K-Schale ionisierte Atom entspricht unserm angeregten Molekül, das die K-Schale auffüllende Elektron entspricht dem zurückfallenden angeregten Elektron des Moleküls, das fortfliegende Elektron einem fortfliegenden Atom (bzw. anderen Molekülbruchstück)[1]. Diese Auffassung scheint uns weder mit der von HENRI identisch zu sein, die man am besten aus HENRI und WURMSER[2] kennen lernt, noch mit der von BORN und FRANCK[3], obwohl sie natürlich gewisse gemeinsame Punkte mit ihnen hat.

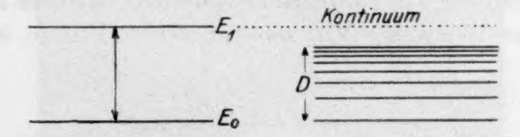


Fig. 1. Der Übergang $E_0 - E_1$ auf der linken Seite stellt im wesentlichen den Elektronensprung des Moleküls dar, die Terme rechts bedeuten die Schwingungsterme, D ist die Dissoziationsenergie. Die punktierte Linie gibt die Stelle der Resonanz an (vgl. FUES, loc. cit.).

Folgende Versuche haben uns in unserer Auffassung bestärkt.

1. Wir haben versucht, das NH_3-Spektrum in Emission zu erhalten. Zerfällt das Molekül nämlich sofort nach Anregung strahlungslos, so sollte das nicht möglich, oder jedenfalls schwierig sein. Wäre die Linienbreite bekannt, so könnte man abschätzen, wieviel durch den eintretenden Zerfall die Lebensdauer herabgesetzt wird, d. h. wie häufig es vorkommt, dass ein Molekül zerfällt, anstatt zu strahlen. Um die Verwaschenheit der Banden zu erklären, muss man nun eine Linienbreite von etwa 1 Å fordern. D. h. aber, dass mindestens etwa 1000 Moleküle zerfallen, bevor eines strahlt, da die natürliche Linienbreite von der Grössenordnung von 10^{-3} Å ist.

Um eine möglichst scharfe Probe vorzunehmen, haben wir in einem GEISSLER-Rohr bei einem Druck von einigen Zehntel bis einigen

[1]) Die Möglichkeit von AUGER-Prozessen bei Molekülen (ohne diese spezialisierte Vorstellung) wurde in anderem Zusammenhang von POLANYI und WIGNER (Z. Physik 33, 429. 1925) diskutiert. [2]) HENRI und WURMSER, J. de Physique 8, 289. 1927. Serie VI. [3]) BORN und FRANCK, Z. Physik 31, 411. 1925.

Millimetern in strömendem Ammoniak nach der Emission gesucht. Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und durch Fraktionieren im Vakuum gereinigt. Es strömte durch das Entladungsrohr, wobei die Strömungsgeschwindigkeit durch Capillaren und einen Hahn vor der Pumpe reguliert wurde. Die Beobachtung geschah end-on durch ein Quarzfenster, das um Selbstumkehr zu vermeiden, in die Entladung selbst hineingebracht wurde (siehe Fig. 2). Die Stromstärke betrug etwa 50 Milliamp. Wir beobachteten dabei den von KNESER[1]) beschriebenen Strömungseffekt, der darin besteht, dass das Spektrum des Gases sich während seines Aufenthalts im Entladungsrohr ändert. Betrug der Druck einige Millimeter und war die Strömungsgeschwindigkeit so gross, dass die bei der Eintrittsstelle des Gases auftretende graugrüne Färbung das ganze Rohr durchzog, strömte also das Gas so schnell, dass nur wenig NH_3 zersetzt werden konnte, so war nichts

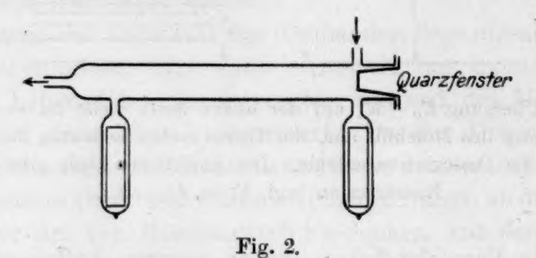


Fig. 2.

von einer Emission des NH_3-Spektrums zu beobachten. Das ist bei dem niederen Anregungspotential (etwa 6 Volt), das den Banden entsprechen würde, besonders auffallend. Es ist kein Grund einzusehen, der eine Anregung des NH_3 verhindern könnte. Man muss schliessen, dass zwar Anregung erfolgt, diese aber nicht zur Lichtemission führt.

Noch merkwürdiger aber ist eine Erscheinung, die man beobachtet, wenn man den Druck auf einige Zehntel Millimeter erniedrigt und damit die lineare Strömungsgeschwindigkeit des Gases herabsetzt. Es tritt dann ein kontinuierlicher Grund in der Gegend dieses Spektrums auf, möglicherweise das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs. Auf diesem kontinuierlichen Grunde erhält man dann in Absorption die fraglichen Ammoniakbanden. Ohne die oben ausgesprochene Deutung des Spektrums erschiene dieses Resultat, dass man aus einem Entladungsrohr, das Spektrum des leichtest anregbaren

---

1) KNESER, Ann. Phys. 79, 585. 1926.

Gebildes, in Absorption statt in Emission erhält, völlig paradox. Nebenbei sei bemerkt, dass nicht etwa intensive Selbstumkehr ein solches Resultat vortäuschen kann, da dies, abgesehen von der Versuchsanordnung, durch die Tatsache ausgeschlossen wird, dass die Intensitätsverteilung innerhalb der Absorptionsspektren durchaus die normale ist.

Neben diesen Anregungsversuchen durch Elektronenstoss haben wir versucht, die Ammoniakbanden in Fluorenscenz zu erhalten (Druckgebiet 0·04 bis 0·1 mm *Hg*). Auch hier zeigte sich, dass die Anregung des Moleküls zu keiner Lichtemission führt. Wir haben mit *Zn*, *Al*, *Pt* und *Ag* Funken und Eisenbogen angeregt. *Pt*- und *Ag*-Funken



Fig. 3. 1. Absorptionsbanden des NH_3 aus dem Entladungsrohr. 2. Vergleichsspektrum, Sauerstoffabsorptionsbanden der Zimmerluft (zeigen trotz grösseren Trägheitsmoments Rotationsstruktur). Dasselbe Entladungsrohr wie bei 1. von NH_3 bei etwa 0·01 mm durchströmt.

wurden gewählt, weil einige Linien von ihnen relativ gut absorbiert werden. Wir haben keine Spur von Fluorescenz erhalten. Das ist im Einklang mit unveröffentlichten Versuchen, die bereits früher von W. KUHN einerseits (Anregung mit kontinuierlichem Licht) und A. C. G. MITCHELL andererseits angestellt wurden, von denen wir nachträglich gesprächsweise erfuhren. Wir möchten diese Tatsache mit unserer Deutung des Spektrums in Zusammenhang bringen[1]).

[1]) Natürlich muss im thermodynamischen Gleichgewicht nach KIRCHHOFF auch das entsprechende Emissionsspektrum vorhanden sein; der grossen Zerfallswahrscheinlichkeit des angeregten Moleküls korrespondiert dann eine grosse Bildungswahrscheinlichkeit.

Bereits von HENRI und WURMSER[1]) ist darauf hingewiesen worden, dass ein Parallelismus zwischen guter Fluorescenzfähigkeit und scharfer Linienabsorption besteht. Doch sind die bisher veröffentlichten Angaben darüber nicht sehr detailliert, und es scheint aus ihren sehr allgemein gehaltenen Vorstellungen heraus nicht möglich, den Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen zu verstehen.

2. Der zweite Punkt, der uns in unserer Auffassung bestärkt, liegt auf photochemischem Gebiet. E. WARBURG[2]) und W. KUHN[3]) haben die photochemische Zerlegung des gasförmigen NH_3 in N_2 und H_2 in diesem Absorptionsgebiet studiert und die Zahl der pro Quant zersetzten Moleküle bestimmt. Für die Deutung ergeben sich zunächst insofern zwei Möglichkeiten, als man die chemische Reaktion entweder eingeleitet denkt durch ein aktiviertes Molekül oder durch Spaltprodukte des NH_3, die durch Strahlungsabsorption erzeugt werden. Als Spaltprodukte kommen in erster Linie NH_2 und H in Frage, für die man eine eingestrahlte Energie von etwa 100000 cal. benötigt, wie man leicht aus den heute bekannten Dissoziationswärmen überschlägt. In zweiter Linie vielleicht NH und H_2.

Je nach den Vorstellungen, die man über den Reaktionsmechanismus hat, wird man verschiedene Druckabhängigkeit erwarten. Bestünde für das isolierte Molekül, das Licht absorbiert hat, eine erhebliche Wahrscheinlichkeit, das Quant wieder abzugeben, ohne spontan zu zerfallen, so müsste nach bekannten Überlegungen bei niederen Drucken die photochemische Empfindlichkeit aufhören und Fluorescenz auftreten. Letzteres ist, wie oben ausgeführt, nicht der Fall. Aber auch die photochemische Empfindlichkeit bleibt bei niedersten Drucken beträchtlich. Die Tatsache, dass, wie von W. KUHN gezeigt wurde, bis zu 5 mm Hg hinab die Ausbeute pro Quant sich nicht ändert, ist zwar noch nicht beweisend, da sich normalerweise erst gerade in diesem Gebiet ein Abfall zeigen sollte. Von MITCHELL[4]) aber wurde bei einigen Hundertsteln Millimetern noch eine starke Zersetzung gefunden. Diese Tatsache ist schon ziemlich auffallend. Wir haben aber Versuche gemacht, die bei 0·001 mm Hg stattfanden. Auch hier findet noch schnelle Zersetzung statt, obwohl hier die freie Weglänge schon gross gegen die Querdimensionen unseres Gefässes sind,

---

[1]) HENRI und WURMSER, loc. cit. [2]) E. WARBURG, Akad. Ber. **1911**, 746. [3]) W. KUHN, C. r. **178**, 708. 1924. J. chim. phys. **23**, 521. 1926. [4]) R. G. DICKINSON und C. G. MITCHELL, Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington **12**, 692. 1926. A. C. G. MITCHELL, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2699. 1927.

d. h. obwohl die Moleküle häufiger mit der Wand, als untereinander zusammenstossen. Es wurde Ammoniak von 0·001 mm in die Apparatur eingefüllt und der Zerfall bei Belichtung mit *Zn* bzw. *Al*-Funken untersucht. *Zn* und *Al* sind etwa gleich, eine intensive *Hg*-Lampe (wie die von MITCHELL benutzte) weniger wirksam. Die in der Fig. 4 angegebene Kurve stellt die Menge des entstehenden unkondensierbaren Gases dar. Es wurde mit einem Mac Leod gemessen, nachdem das NH_3 mit flüssiger Luft kondensiert war. Bei dem in der Figur dargestellten Versuch bedeutet die punktierte Linie einen Kontrollversuch, bei welchem während der Belichtung das NH_3 aus dem Quarzgefäss durch Kondensation entfernt wurde.

Nimmt man den hier vorgeschlagenen Mechanismus an, so muss die Tatsache, dass pro Quant nur 0·25 Moleküle bei Zimmertemperatur

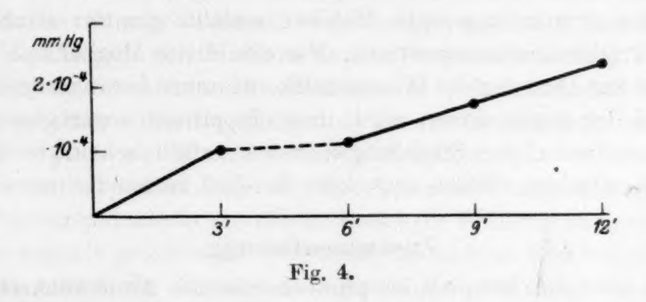


Fig. 4.

zerfallen, daran liegen, dass die Zerfallsprodukte, z. B. NH_2 und H_2 oder (H) zum Teil Ammoniak zurückliefern. Die Reaktion $NH_2 + H_2 = NH_3 + H$ dürfte schwach endotherm sein, und auf diese Weise vielleicht die mit wachsender Temperatur steigende Hemmung durch H_2 erklären, die von KUHN beobachtet wurde. Eine ins einzelne gehende Diskussion erscheint verfrüht; der Spielraum, den die vorgeschlagene Deutung für die einzelnen Teilreaktionen gibt, ist aber jedenfalls gross genug, um allen Beobachtungen gerecht zu werden. Eine Beobachtung von MITCHELL, dass bei der photochemischen Zersetzung bei niederem Druck nicht äquivalente Mengen N_2 und H_2 entstehen, passt insofern gut zu unserer Vorstellung, da wir ein ganz analoges Verhalten der Halogenwasserstoffe gefunden haben. Dies liess sich dort auf Adsorption der freien Atome an den Wänden zurückführen und es liegt nahe, auch hier an eine Adsorption der freien Molekülbruchstücke (Atome und Radikale) zu denken.

Wenn diese Auffassung von den Prädissoziationsspektren verallgemeinerungsfähig ist, so dürften nur dann Prädissoziationsspektren existieren, wenn das adsorbierte Quant grösser ist, als die Dissoziationsenergie des Moleküls in die Teile, die durch das betreffende Elektron gekoppelt sind. Soweit wir sehen, ist das Tatsachenmaterial damit in Einklang.

Nach diesen Vorstellungen wird man also folgende Fälle von photochemischer Molekülzerlegung unterscheiden müssen. Erstens die „direkten" oder „eigentlich photolytischen" Prozesse, bei denen das Molekül ohne Mitwirkung äusserer Stösse zerfällt, und zweitens die „indirekten", bei denen das Molekül primär angeregt und erst bei einem Stoss mit einem anderen Molekül zerlegt wird. Die „direkten" oder „eigentlich photolytischen" Prozesse können verschiedener Art sein. Entweder wird das Molekül primär zerlegt (J_2 im Kontinuum, HJ) oder das primär angeregte Molekül zerfällt spontan strahlungslos (NH_3, Prädissoziationsspektren). Für eine dritte Möglichkeit, die von Franck zur Deutung des Wasserstoffkontinuums herangezogen wurde, und bei der angenommen wird, dass ein primär angeregtes Molekül unter kontinuierlicher Strahlungsemission zerfällt, scheint bis jetzt auf photochemischem Gebiet noch kein Beispiel vorhanden zu sein.

Zusammenfassung.

Es wird am Beispiel der photochemischen Ammoniakzersetzung gezeigt, dass ein Molekül, das durch Lichtabsorption in einem Bandenspektrum angeregt wird, spontan strahlungslos zerfallen kann. Solche Prozesse können zur Deutung der Prädissoziationsspektren herangezogen werden.

Adsorptionserscheinungen in Lösungen. XII.

Studien über Elektrosmose.

Von

Fr. Lidie Orlowa.

(Eingegangen am 27. 2. 28.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

I. Vorbemerkungen.

Meine Arbeit ist teilweise im Mai 1925 in Gemeinschaft mit Herrn Prof. NIKOLAI SCHILOW russisch veröffentlicht worden[1]). Seitdem sind die Abhandlungen von H. FREUNDLICH und G. ETTISCH[2]) und von H. R. KRUYT erschienen. Es scheint mir jedoch lohnend zu sein, meine experimentellen Ergebnisse, die in der letzten Zeit bedeutend von mir ergänzt worden sind, zu veröffentlichen.

Bekanntlich hat H. R. KRUYT[3]), durch seine Untersuchungen über die Strömungspotentiale veranlasst, zuerst die Meinung ausgesprochen, dass die negativ geladenen Oberflächen bei kleinen Elektrolytkonzentrationen zuerst die Anionen aufnehmen und dadurch ihre Ladung vergrössern. Dasselbe wurde später auch in der Elektrosmose bestätigt. Erst bei grösseren Elektrolytkonzentrationen, nachdem die negativen Ladungen einen maximalen Wert erreicht haben, werden sie, offenbar durch Aufnahme von Kationen, vermindert. Dieser Vorgang stimmt völlig damit überein, was A. IWANITZKAJA[4]) bei der Kataphorese der Kolloidteilchen bzw. N. SCHILOW und TSCHMUTOW[5]) bei der Adsorption beobachtet haben.

Für die Elektrosmose und teils auch für analoge Erscheinungen bestand jedoch eine gewisse experimentelle Lücke, indem keine oder nur wenige Versuche über positiv geladene Oberflächen vorlagen. Übrigens werden auch systematische Untersuchungen an negativ geladenen Oberflächen wahrscheinlich nicht überflüssig erscheinen.

---

[1]) Ber. Wiss. Chem. Forsch.-Inst. Moskau **1**, 67. 1925. [2]) H. FREUNDLICH und G. ETTISCH, Z. physikal. Chem. **116**, 401. 1925. [3]) M. R. KRUYT, Kolloid-Ztschr. **22**, 81. 1918. [4]) A. IWANITZKAJA und M. PROSKURNIN, Kolloid-Ztschr. **39**, 15. 1926. [5]) N. SCHILOW und TSCHMUTOW, Z. physikal. Chem. **132**, 188. 1928.

II. Experimentelles.

Meine Versuche sind am Kaolin als negativem und am Aluminiumoxyd als positivem Diaphragma ausgeführt. Das Kaolin liess sich leicht völlig rein durch sorgfältiges Auswaschen darstellen. Dagegen wurde Aluminiumoxyd erst mit Salzsäure behandelt und danach monatelang mit reinstem Wasser gewaschen, bis es konstante, d. h. vom weiteren Waschen unabhängige Werte lieferte.

Ich habe bei meinen Versuchen den Apparat von PERRIN benutzt und nach PERRINS Vorschrift denselben gefüllt. Für jeden Versuch wurden 17 g Kaolin bzw. 14 g Aluminiumoxyd in 250 cm^3 Lösung suspendiert. Die Versuche sind bei 110 Volt und 17° C ausgeführt. Der Durchmesser der Messröhre war gleich 0·2 cm, die Skala in Millimeter eingeteilt; 1 mm der Skala entsprach somit eine Überführung von 0·0031 cm^3 Flüssigkeit.

Die Resultate sind in den Tabellen und graphisch in den Figuren dargestellt. Die angegebenen Versuchszahlen zeigen, wieviel Skalenteilungen die Flüssigkeit in 1 Minute durchläuft. Bei meinen Versuchen ist dieser Wert für das Kaolin gegen reines Wasser — 8, für das Aluminiumoxyd + 2·2[1]). Bei der graphischen Darstellung sind auf der Abszissenachse die Elektrolytkonzentrationen, auf der Ordinatenachse die Übertragungsgeschwindigkeiten in Millimeter pro Minute angegeben.

A. Versuche mit Kaolin.

Tabelle 1. Wirkung der Säuren und des Alkali.

Normalität	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	Essigsäure	Bernsteinsäure	KOH
0·0001	—10·0	—10·5	— 9·0	— 13·4	— 17·6	— 10·4
0·0002	—12·0	—12·0	— 10·0	— 12·1	— 16·1	— 12·5
0·0005	— 8·4	— 9·6	— 11·2	— 10·0	— 13·0	— 15·7
0·001	— 6·6	— 9·6	— 13·5	— 8·5	— 11·0	— 17·8
0·002	— 2·9	— 9·4	— 14·3	— 6·6	— 9·0	— 21·3
0·003	— 1·1	— 9·0	— 13·5	— 5·0	— 7·6	— 22·6

[1]) Völlig reines Aluminiumoxyd konnte auch in schnellerer Weise bereitet werden, nämlich nach dem Verfahren von Herrn DUBININ bei Reinigung der Kohle angewendet (mündliche Mitteilung). Das Aluminiumoxyd wurde mit 4 norm. HNO_3 behandelt, drei- bis viermal mit Wasser ausgekocht und nachdem stark geglüht. Für das so bereitete Diaphragma ergab sich der Übertragungswert gegen reines Wasser zu + 2·7.

Tabelle 2. **Wirkung der Salze mit gleichem Kation bzw. gleichem Anion.**

Normalität	KCl	K_2SO_4	K_2HPO_4	KCl	$BaCl_2$	$AlCl_3$
0·0001	—	− 18·0	− 17·6			
0·0002	− 13·8	− 18·6	− 18·7	− 13·8	− 11·3	− 12·5
0·0005	− 15·2	—	− 20·0	− 15·2	− 10·7	− 10·5
0·001	− 16·5	− 21·5	− 22·5	− 16·5	− 10·3	− 6·2
0·002	− 16·0	− 20·6	− 25·1	− 16	− 10·0	− 1·9
0·003	− 15·5	− 19·5	− 28·0	− 15·5	− 9·4	− 1·2

B. Versuche mit Aluminiumoxyd.

Tabelle 3. **Wirkung der Säuren und des Alkali.**

Normalität	HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	Normalität	KOH
0·00001	+ 3·1	+ 4·1	+ 3·7	0·00001	− 1·5
0·0001	+ 5·9	—	+ 3·6	0·0001	− 2·6
0·0005	+ 10·3	+ 4·7	+ 3·3	0·0002	− 5·5
0·0015	+ 13·0	+ 4·9	+ 2·8	0·001	− 8·0
				0·0015	− 10·0

Tabelle 4. **Wirkung der Salze mit gleichem Kation bzw. gleichem Anion.**

Normalität	KCl	K_2SO_4	K_2HPO_4	KCl	$BaCl_2$	$AlCl_3$
0·00001	− 1·0	+ 3·0	+ 2·3	− 1·0	+ 0·3	+ 2·3
0·0001	+ 1·4	+ 2·4	+ 3·0	+ 1·4	+ 2·4	+ 4·5
0·0002	+ 2·5	+ 1·6	+ 2·6	+ 2·5	+ 4·3	+ 6·2
0·0005	—	+ 0·4	+ 1·2	—	+ 10·0	+ 11·0
0·001	+ 3·2	+ 0·2	− 0·8	+ 3·2	—	+ 15·4
0·0015	+ 3·8	+ 0·4	− 2·6	+ 3·8	+ 18·0	+ 17·5

III. Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die meisten Kurven der angegebenen Figuren mit wenigen Ausnahmen durchlaufen einen mehr oder weniger deutlichen Maximum- bzw. Minimumwert.

Wenn man die Kurven für das **negative** Diaphragma betrachtet, bemerkt man, dass seine Ladung bei grösseren Elektrolytkonzentrationen am stärksten von der **einbasischen** Salzsäure, bzw. vom **dreiwertigen** Aluminiumchlorid herabgesetzt wird, dass die zweibasischen Säuren und Salze der zweiwertigen Metalle nur eine schwache Wirkung auf die Ladung ausüben, und endlich, dass die Phosphorsäure und Kaliumchlorid die Ladung erhöhen (Fig. 1 und 2). Also bilden die Kationen eine „konvalente", die Anionen eine „antivalente" Reihe, wie es überhaupt für analoge Vorgänge der Fall ist. Auch in

Übereinstimmung mit der peptisierenden bzw. stabilisierenden Wirkung des Alkali auf negative Kolloidteilchen in nicht zu grossen Konzentrationen, wirkt dasselbe im ganzen untersuchten Konzentrations-

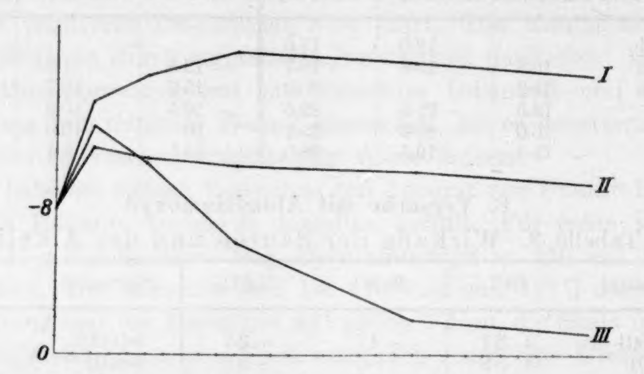


Fig. 1. Kaolin-Diaphragma (negativ). Wirkung der Salze mit gleichem Anion. *I KCl, II $BaCl_2$, III $AlCl_3$.*

bereich, die negative Ladung vergrössernd. Ebenso wirken auch verschiedene Salze eines bestimmten einwertigen Kations; nur in verhältnismässig grossen Konzentrationen bemerkt man für Kaliumchlorid bzw. -sulfat ein schwaches Abfallen der Kurven. Die Reihen-

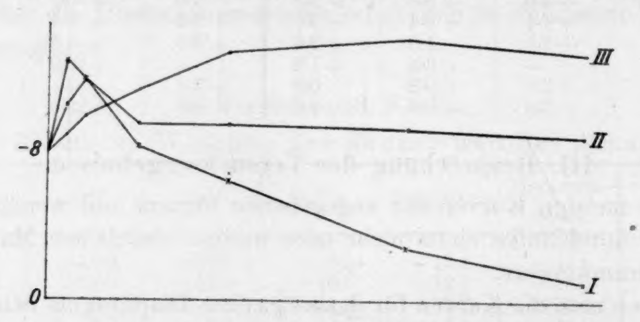


Fig. 2. Kaolin-Diaphragma (negativ). Wirkung der Säuren. *I HCl, II H_2SO_4, III H_3PO_4.*

folge bleibt wie für die Säuren „antivalent" (Fig. 3). Die meisten Kurven verlaufen einen Maximumwert, das Alkali und Kaliumphosphat erhöhen die Ladung im ganzen untersuchten Konzentrationsbereich. Einen scharf ausgesprochenen Maximumwert bei kleinen Konzentrationen zeigen die organischen Säuren (Fig. 4).

Bei den **positiv** geladenem Diaphragma ist das gesamte Bild der Erscheinung weniger deutlich, bei kleinen Elektrolytkonzentrationen durchlaufen die Kurven in manchen Fällen einen Maximum-,

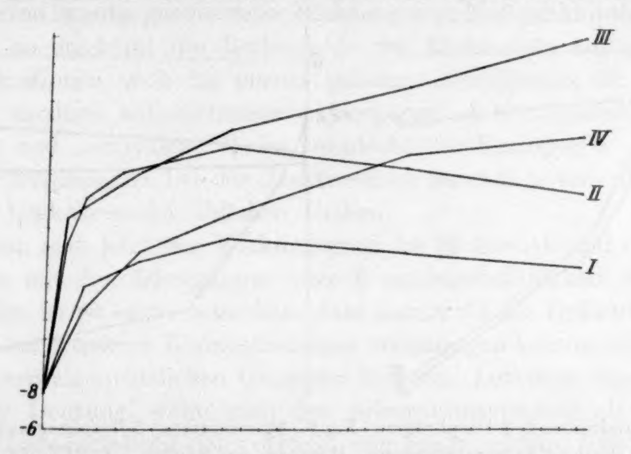


Fig. 3. Kaolin-Diaphragma (negativ). Wirkung der Salze mit gleichem Kation und des Alkali. *I* KCl, *II* K_2SO_4, *III* K_2HPO_4, *IV* KOH.

in anderen einen Minimumwert, was als Folge der Instabilität der Oberflächenbedingungen sich deuten lässt. Es sei dabei bemerkt, dass im Bereich der untersuchten Konzentrationen eine Umladung des

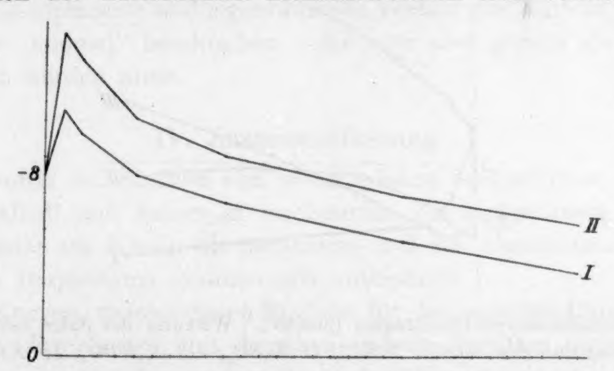


Fig. 4. Kaolin-Diaphragma (negativ). Wirkung der organischen Säuren. *I* Essigsäure, *II* Bernsteinsäure.

negativen Diaphragmas nie beobachtet wurde, wohl aber die Umladung des positiven (Fig. 7). Man kann diese Tatsache damit in Einklang bringen, dass die positiven Oberflächen überhaupt weniger

stabil als die negativen sind, sich leicht umladen lassen, und weder gut definierte noch stabile Elektrolytreihen zu liefern pflegen. Es scheinen daher die Eigenschaften der negativen bzw. der positiven

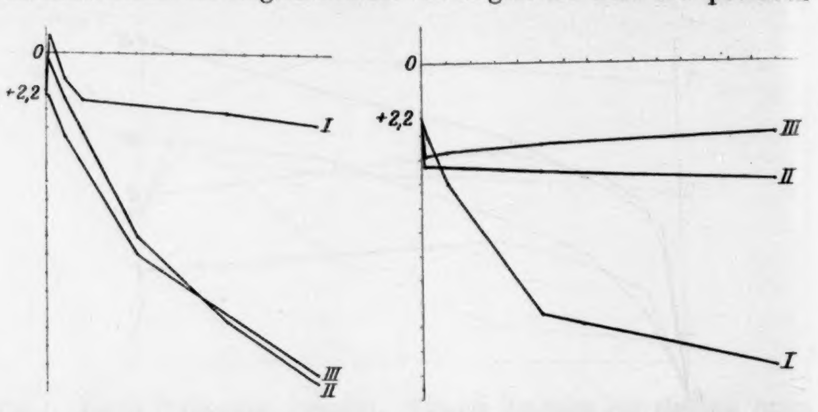


Fig. 5. Aluminiumoxyd-Diaphragma (positiv). Wirkung d. Salze m. gleichem Anion. *I KCl, II $BaCl_2$, III $AlCl_3$.*

Fig. 6. Aluminiumoxyd-Diaphragma (positiv). Wirkung der Säuren. *I HCl, II H_2SO_4, III H_3PO .*

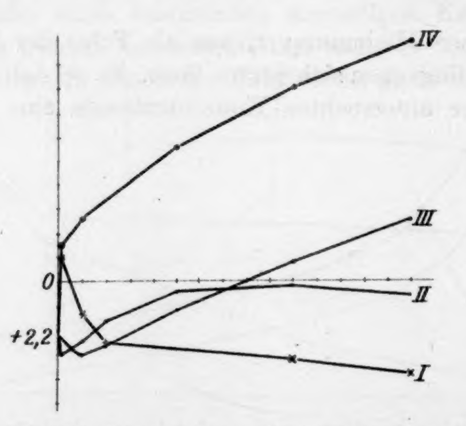


Fig. 7. Aluminiumoxyd-Diaphragma (positiv). Wirkung der Salze mit gleichem Kation und des Alkali. *I KCl, II K_2SO_4, III K_2HPO_4, IV KOH.*

Oberflächenladungen in bezug auf die Urladung der Stoffe sich nicht ganz symmetrisch zu gestalten.

Was die Reihenfolge der Elektrolyte, nach ihren Wirkungsgraden geordnet, bei grösseren Elektrolytkonzentrationen anbetrifft, so ist sie für das positive Diaphragma die gleiche wie für das negative, und nur

für einzelne Strecken bei kleinen Konzentrationen lässt sich eine umgekehrte Reihenfolge bemerken (Fig. 5, 6 und 7). Da aber die Werte für reines Wasser bei dem negativen bzw. positiven Diaphragma in den Figuren in entgegengesetzter Richtung vom Nullpunkt aufgetragen werden, so erscheint die Reihenfolge der Elektrolyte bei grösseren Konzentrationen auch für positiv geladene Oberflächen die gleiche, wie für analoge kolloidchemische Vorgänge, d. h. „konvalent" für Anionen und „antivalent" (oder vermischt) für Kationen[1]). Für das positive Diaphragma bei der Elektrosmose handelt es sich also nicht um ein Umkehren der üblichen Reihen.

Wenn man jetzt den Wirkungsgrad der Elektrolyte auf die Elektrosmose mit der Adsorptions- oder Koagulationsfähigkeit derselben vergleicht, so ist es zu bemerken, dass man wohl die Reihenfolge der Kurven bei grösseren Konzentrationen voraussagen könnte, nicht aber den ganzen eigentümlichen Gang der Kurven. Letzteres erlangt eine plausible Deutung, wenn man den Adsorptionsvorgang als in zwei Teilvorgänge zerfallend sich vorstellt, nämlich in primäre Ionenadsorption, welche die Oberflächenladung hervorruft und sie vermehrt, und sekundäre Adsorption des entgegengeladenen Ions, welche als molekulare Adsorption sich äussert und die primäre Ladung vermindert. Die beiden Teilvorgänge brauchen nicht zeitlich bzw. stöchiometrisch zusammenfallen. Durch Aufeinanderlegen der beiden Vorgänge entsteht der komplizierte und eigentümliche Verlauf der Kurven, welcher früher als „anomal" beschrieben wurde, der aber gerade als typisch betrachtet werden muss.

IV. Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluss von verschiedenen Elektrolyten, nämlich Säuren, Alkali und Salzen in wachsenden Konzentrationen auf die Elektrosmose am Kaolin als negativem und am Aluminiumoxyd als positivem Diaphragma systematisch untersucht.

Die Kurven, welche diesen Einfluss für das negative Diaphragma darstellen, durchlaufen, mit Angaben anderer Forscher übereinstimmend, einen mehr oder weniger deutlichen Maximumwert.

Für das positive Diaphragma verlaufen die Kurven in einigen Fällen auch Minimumwerte. Dabei wird nur ausnahmsweise und in kleinen Konzentrationen die umgekehrte Reihenfolge zu derjenigen

[1]) N. Schilow, Z. physikal. Chem. **100**, 425. 1922.

für das negative Diaphragma beobachtet. Im übrigen verlaufen dieselben den Kurven für das negative Diaphragma analog, jedoch gegen den relativen Nullpunkt in einer bestimmten Weise verschoben.

Die positiv geladene Oberfläche lässt sich viel leichter umladen als die negative, ist also weniger stabil.

Bei grösseren Elektrolytkonzentrationen ist die Reihenfolge der Kurven für das negative bzw. positive Diaphragma in allen Fällen diejenige, welche nach den Adsorptions- bzw. Koagulationsreihen erwartet werden konnte.

Der eigentümliche Gang der Kurven lässt sich allgemein durch Aufeinanderlegen der primären und sekundären Ionenadsorption deuten, in dem die erste die Oberflächenladung vermehrt, die letztere, der molekularen Adsorption entsprechend, vermindert.

Das gesamte Bild der Erscheinung muss also nicht als anomal, sondern als typisch betrachtet werden.

Diese Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium des Volkswirtschafts-Instituts zu Moskau ausgeführt. Ich halte es für eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Nikolai Schilow meinen herzlichen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und sein freundliches Interesse daran auch an dieser Stelle auszusprechen.

Moskau, Februar 1928.

Heliumuntersuchungen. I.

Über eine Methode zum Nachweis kleinster Heliummengen.

Von

Fritz Paneth und Kurt Peters.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 3. 28.)

I. Theoretische und praktische Empfindlichkeit des Heliumnachweises.

Es gibt eine Reihe von wissenschaftlichen Fragen, bei denen es erwünscht ist, Helium in möglichst geringen Mengen nachweisen zu können. Das besondere Interesse, das dem Vorkommen dieses Elements entgegengebracht wird, datiert seit der Erkenntnis, dass Helium beim Zerfall der α-strahlenden Radioelemente auftritt, und dass es darüber hinaus wahrscheinlich auch einen Bestandteil der inaktiven Elemente bildet. Untersuchungen, die sich mit dem Aufbau oder Abbau der Elemente beschäftigen, sehen sich daher vielfach vor die Notwendigkeit gestellt, allerkleinste Mengen Helium zu erkennen, da alle diese Umwandlungsprozesse bestenfalls zu eben nachweisbaren Stoffmengen führen. Ebenso notwendig ist der Nachweis und die Messung kleinster Heliummengen, wenn man versucht, die Methode der geologischen Altersbestimmung aus dem Heliumgehalt, die bisher nur bei relativ stark radioaktiven Mineralien durchführbar war, auf beliebige Stoffe anzuwenden. Ferner war zu erwarten, dass die Frage der Verbreitung des Heliums in Gasquellen, die sicher geologisches und eventuell auch praktisches Interesse besitzt, nach einer Verbesserung der analytischen Methode leichter als bisher zu bearbeiten sein würde. Da wir Untersuchungen auf allen diesen Gebieten planten, sind wir zunächst daran gegangen, die Empfindlichkeit des Heliumnachweises bis zu der äussersten gegenwärtig erreichbaren Grenze zu steigern[1]).

[1]) Wir sehen hier und im folgenden davon ab, dass gerade das Element Helium in einem besonderen Zustand, nämlich als α-Strahl radioaktiver Substanzen, in der

Unter der „Empfindlichkeit" einer Nachweismethode können in der Mikrochemie zwei ganz verschiedene Angaben verstanden werden, die EMICH[1]) sehr klar als „theoretische" und „praktische" Empfindlichkeit unterscheidet, die aber häufig nicht genügend auseinander gehalten werden. EMICH nennt theoretische Empfindlichkeit „die kleinste Stoffmenge, an der die für den betreffenden Fall charakteristischen Kennzeichen wahrnehmbar sind; sie stellt zugleich die äusserste erreichbare Empfindlichkeitsgrenze (Reizschwelle) dar". Die praktische Empfindlichkeit dagegen „hängt von der Stoffmenge ab, mit der das Experiment tatsächlich noch durchgeführt werden kann."

Wenn KIRCHHOFF und BUNSEN[2]) in einer oft zitierten Angabe bei Natrium $3 \cdot 10^{-10}$ g als Grenze der Nachweisbarkeit nannten, so war damit nur die theoretische Empfindlichkeit gemeint; sie arbeiteten in Wirklichkeit stets mit grösseren Mengen, aber während der 1 Sekunde dauernden Beobachtung kamen nur $3 \cdot 10^{-10}$ g Natrium zur Verdampfung. Eine auf ein Gas bezügliche Angabe über die theoretische Empfindlichkeit des spektroskopischen Nachweises verdanken wir EMICH[3]): er fand durch Abblenden einer Spektralröhre, dass 10^{-15} g ($= 10^{-11}$ cm^3) Wasserstoff einen eben noch wahrnehmbaren optischen Eindruck hervorriefen. Die in der ganzen Spektralröhre vorhandene Wasserstoffmenge war aber ein Vielfaches davon, und EMICH betont, dass praktische und theoretische Empfindlichkeit „meist um einige Zehnerpotenzen auseinander liegen".

Bei den oben von uns skizzierten Heliumuntersuchungen kommt es natürlich immer auf die Herabsetzung der Grenze der „praktischen" Empfindlichkeit an. Im Fall des Heliums hat vor Jahren SODDY[4]) gefunden, dass in seiner Apparatur $2 \cdot 10^{-10}$ g $= 1 \cdot 10^{-6}$ cm^3 noch nachweisbar waren. STRUTT[5]) (dem gegenwärtigen LORD RAYLEIGH) gelang es, die Grenze der Nachweisbarkeit für Helium bis $5 \cdot 10^{-7}$ cm^3 herunterzudrücken, und das Neon aus 10^{-2} cm^3 atmosphärischer Luft (also $2 \cdot 10^{-7}$ cm^3 Neon) noch zu erkennen; dabei hielt er es für wahr-

geringsten denkbaren Menge, nämlich als einzelnes Atom, wahrnehmbar gemacht werden kann. Wenn wir vom Heliumnachweis sprechen, ist die Erkennung nicht von α-Strahlen, sondern von einer gewissen Menge Heliumgas gemeint. Analoges gilt, wenn wir von dem Nachweis des Wasserstoffs reden; wir meinen dann das Gas, nicht den H-Strahl.

[1]) F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie. 2. Aufl. S. 2. Bergmann, München 1926.

[2]) G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN, POGG. Ann. **110**, 161. 1860.

[3]) F. EMICH, Sitzber. Akad. Wiss. Wien **109** IIa, 411. 1900.

[4]) F. SODDY, Philos. Mag. [6] **16**, 513. 1908.

[5]) R. STRUTT, Proc. Royal Soc., London A **89**, 499. 1914.

scheinlich, dass es gelingen könnte, auch noch den Neongehalt von 10^{-3} cm³ Luft (also $2 \cdot 10^{-8}$ cm³ Neon) nachzuweisen[1]).

Es ist uns möglich gewesen, durch Verfeinerung der Apparatur und durch systematisches Studium der Fehlerquellen die Grenze der Nachweisbarkeit für Neon und für Helium noch beträchtlich tiefer zu rücken. Während sie nach den Arbeiten Strutts noch bei 10^{-7} cm³ lag und 10^{-8} cm³ nur als vielleicht noch erreichbar galt, können wir in unserer Apparatur heute auch noch 10^{-10} cm³ eines jeden dieser Gase mit Sicherheit erkennen. Da die winzigen leuchtenden Pünktchen, die schliesslich spektroskopisch zur Untersuchung kommen, auch mit ausgeruhtem Auge nur eben noch sichtbar sind, ist ein weiteres Abschirmen des leuchtenden Gases nicht mehr möglich; d. h. die praktische Empfindlichkeit hat die theoretische so gut wie erreicht und liegt nicht mehr, wie bisher in den meisten Fällen, mehrere Zehnerpotenzen darüber.

Wir halten es für unwahrscheinlich, dass es möglich sein wird, unter Beibehaltung des spektroskopischen Verfahrens die Grenze für den Helium- oder Neonnachweis noch merklich herabzudrücken, solange es sich um die reinen Gase handelt; wohl aber dürfte es gelingen, Neon — und ebenso auch andere Gase — als Beimischung zu Helium in noch geringeren Quantitäten als 10^{-10} cm³ spektroskopisch mit Sicherheit zu erkennen. Mit Versuchen in dieser Richtung sind wir beschäftigt.

II. Beschreibung der Apparatur.

Unser Verfahren schliesst sich naturgemäss eng an die Methoden zur Mikrogasanalyse an, die von der englischen Schule, die durch die Namen Dewar, Ramsay, Travers, Soddy[2]) und Strutt charakterisiert ist, ausgearbeitet worden sind. Alle Gase, mit Ausnahme von

---

[1]) Zwei weitere Arbeiten, die sich mit der Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze für Helium beschäftigen, ohne aber tiefe Werte zu erreichen, seien nur kurz erwähnt. J. E. Lilienfeld (Dissertation Berlin 1905) fand eine theoretische Empfindlichkeit von 10^{-10} g $= 5 \cdot 10^{-7}$ cm³, also nicht weniger, als Soddy und Strutt als praktische Empfindlichkeit erreicht haben. A. Piutti (Z. Elektrochem. 28, 452. 1922) gab an, dass er Neon aus $2 \cdot 10^{-1}$ cm³ und Helium aus 4 cm³ Luft nachweisen konnte; dies entspricht einer — praktischen — Empfindlichkeit von nur $4 \cdot 10^{-6}$ cm³ Neon und $2 \cdot 10^{-5}$ cm³ Helium. [2]) Bei Inangriffnahme der Arbeit konnte sich der eine von uns (Paneth) dankbar an die Unterweisung erinnern, die er im Jahre 1913 von Frederick Soddy persönlich in dessen Laboratorium in Glasgow erfahren hat.

Helium, Neon und Wasserstoff, wurden in der üblichen Weise an mit flüssiger Luft gekühlter Kohle adsorbiert. Neon kann in unserer Apparatur von Helium nicht getrennt werden; eine solche Trennung wäre aus später zu erwähnenden Gründen auch nicht erwünscht. Wohl aber muss Wasserstoff so vollständig wie möglich entfernt werden; wir haben es für zweckmässig befunden, die letzten Reste dieses Gases nicht so, wie es bisher wohl immer geschehen ist, in einem Sauerstoffüberschuss mittels elektrischer Entladungen, sondern durch katalytische Verbrennung an Palladium in Wasser überzuführen; man vermeidet dadurch die Gefahr, dass die Entladungen — welche erst nach vielfacher Wiederholung die letzten Reste Wasserstoff zu beseitigen vermögen — andere Gase aus Elektroden oder Gefässwänden freimachen; auch ist das Arbeiten mit dem Katalysator wesentlich gleichmässiger. Da es die Art unserer Probleme mit sich brachte, dass wir gelegentlich auch grosse Mengen (mehrere Liter) Wasserstoff entfernen mussten, haben wir an unserer Apparatur ausser dem Palladiumkatalysator auch noch eine Palladiumcapillare angebracht, welche durch elektrische Widerstandsheizung auf Rotglut gebracht werden konnte und unbeschränkten Mengen von Wasserstoff den Austritt gegen Vakuum gestattete. An Stelle dieser Capillare konnte zur Entfernung von mehreren Litern Wasserstoff auch Calciummetall verwendet werden, das sich in einem in die Apparatur eingebauten heizbaren Glasrohr befand.

Wenn die Konstruktion der Apparatur komplizierter ist, als man nach dieser Angabe des Prinzips der angewendeten Verfahren erwarten würde, so liegt der Grund hauptsächlich darin, dass kein Glasbestandteil der Apparatur, der mit der Aussenluft in Berührung ist, heiss werden darf; sonst diffundiert Helium aus der atmosphärischen Luft durch das heisse Glas hindurch ins Innere der Apparatur[1]). Es hat sich darum als notwendig erwiesen, alle Glasbestandteile, welche während des Prozesses heiss werden, mit einem Vakuummantel zu umgeben, der aussen durch Wasser gekühlt wird; ein Vakuummantel ohne Kühlung genügt nicht, da durch Wärmestrahlung auch der äussere Glasmantel noch heiss genug werden kann, um Helium aus der Atmosphäre durchzulassen, welches sich dann — nach Durchdringung auch der inneren Glaswand — bei der Empfindlichkeit un-

[1]) Näheres über die Diffusion von Helium durch Glas siehe in Heliumuntersuchungen, III. Mitteilung (Z. physikal. Chem. 1928).

seres spektroskopischen Verfahrens noch bemerkbar macht[1]). Ein solcher Schutzmantel wurde daher um den Palladiumkatalysator und um den Calciumofen gelegt.

Die Apparatur erhielt dadurch das in Fig. 1 wiedergegebene Aussehen. In dieser ist die Palladiumcapillare, die nur seltener verwendet wurde, weggelassen; sie ist in Fig. 2 getrennt dargestellt. Davon abgesehen aber stellt die Fig. 1 schematisch eine für alle Untersuchungen ausreichende Universalapparatur dar. Man erkennt auf der linken Seite der Figur das Mac Leod-Gefäss, welches dazu dient, den nach Anwendung sämtlicher Absorptionsmittel übrig bleibenden Gasrest in die Capillare zu treiben; der Schwanzhahn 15 lässt bei Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe *WP* das Quecksilber sinken, bei anderer Stellung aber getrocknete Luft einströmen und dadurch das Quecksilber in die Kugel steigen. Durch den Hahn 1 steht dieser Teil der Apparatur mit den Absorptionsmitteln in Verbindung. Die Hähne 2 und 3 vermitteln den Weg zu zwei mit Absorptionskohle gefüllten Rohren, durch 4 und 5 kann absolut luftfreier Wasserstoff und Sauerstoff eingeführt werden. (Über die Darstellung dieser Gase siehe weiter unten.) Hahn 7 führt zu einer Hochvakuumpumpe, Hahn 8 zum Palladiumkatalysator, Hahn 9 zum Calciumofen.

Da die von uns angestrebte hohe Empfindlichkeit im Heliumnachweis nur erreicht werden kann, wenn eine ganze Reihe von Vorsichtsmassregeln beachtet werden, sollen hier noch einige nähere experimentelle Einzelheiten über die Apparatur — nebst den Gründen, warum wir gerade diese Verfahren empfehlen — angegeben werden.

Als Katalysator (in Rohr 10) hat sich am besten Palladiumschwamm bewährt, hergestellt aus Palladosaminchlorid $(NH_3)_2PdCl_2$ durch schwaches Erhitzen in Wasserstoffstrom und Absublimieren des NH_4Cl im Vakuum. Palladium- oder Platinasbest darf nur verwendet werden, wenn der Asbest vor seiner Verarbeitung durch starkes Erhitzen in Wasserstoff[2]) von dem in natürlichen Mineralien stets vorhandenen Helium befreit worden ist. Das Erhitzen des Katalysators erfolgt mit Hilfe eines über das Rohr 10 übergeschobenen Öfchens aus

[1]) Dass bisher, z. B. bei dem von Soddy empfohlenen Calciumofen, keine solchen Vorsichtsmassregeln nötig waren, ist in der geringeren Empfindlichkeit der angewendeten Methode begründet. Auch wir haben beim Nachweis grösserer Heliummengen, wie sie bei Quelluntersuchungen in Frage kamen, auf den Schutzmantel um das erhitzte Calciumrohr verzichtet (vgl. Heliumuntersuchungen IV (Z. anorgan. Chem. 1928). [2]) Siehe Heliumuntersuchungen III (Z. physikal. Chem. 1928).

Supraxglas, welches aus einem Vakuummantel und einem im Innern eingeschmolzenen Glasrohr besteht, welch letzteres mit einem Chromnickeldraht umwickelt ist. Der Draht darf nicht auf einer Unterlage

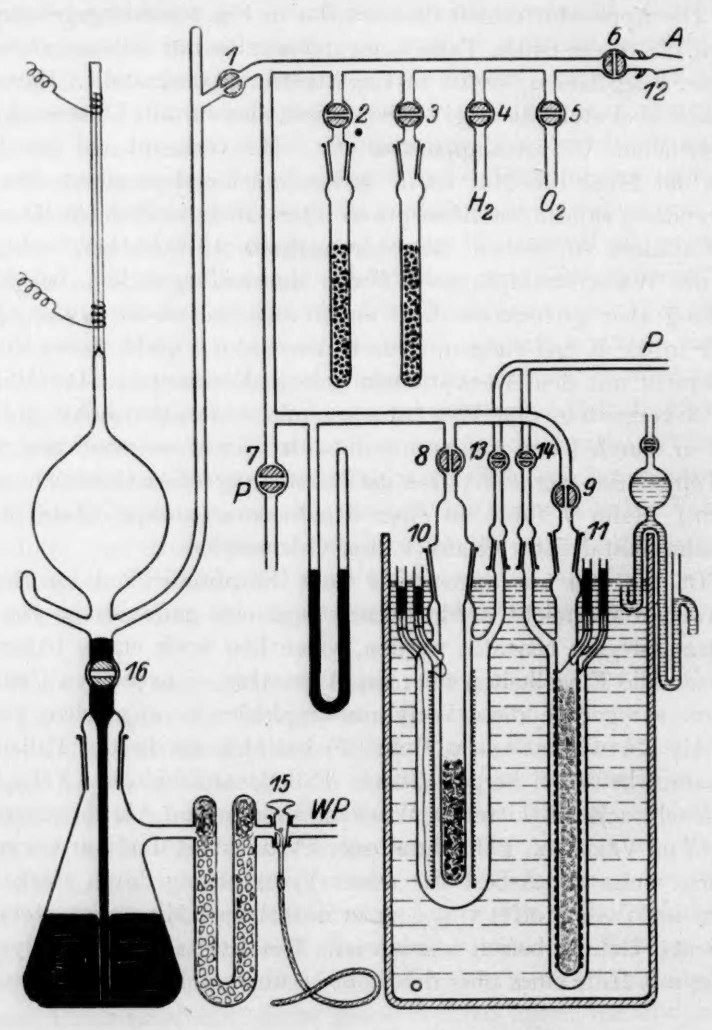


Fig. 1.

von Asbestpapier ruhen, weil dieses beim Erhitzen das von Natur darin vorhandene Helium abgibt, das durch das heiss werdende Glasrohr 10 dann in die Apparatur diffundieren würde; das Verrutschen der Heiz-

spirale kann durch kleine punktförmige, in regelmässigen Abständen auf das Glasrohr aufgetragene Glastropfen verhindert werden. Die Stromzuführungen sind eingeschmolzen und die Schmelzstellen mit Quecksilber gedichtet. Durch Hahn 13 wird das Öfchen vor und eventuell auch während der Benutzung auf Hochvakuum gebracht.

Zur Entfernung von einigen Kubikzentimetern Wasserstoff bis herab zur Beseitigung der letzten Spuren dieses Gases empfehlen wir nur diese katalytische Verbrennung, die bei Anwendung eines geeigneten Überschusses von Sauerstoff in rund 30 Minuten glatt verläuft; der Rest des Sauerstoffs und das entstandene Wasser wird dann in der gekühlten Kohle absorbiert. Wenn aber grössere Mengen Wasserstoff unschädlich gemacht werden müssen, ist heisses Calciummetall das beste Mittel[1]). SODDY, der dieses Verfahren als erster in die Edelgasanalyse eingeführt hat, benutzte es nur zur Entfernung relativ geringer Wasserstoffmengen und verwandte darum eine Vorrichtung, bei der nur etwa 2 g Calciummetall in einem kleinen Porzellangefäss erhitzt wurden[2]). Zur Entfernung einiger Kubikzentimeter Wasserstoff ist aber dem Calciumhydrid, das immer einen messbaren H_2-Druck besitzt, die katalytische Verbrennung weit vorzuziehen. Da bei unseren Versuchen Calcium also nur für die Absorption grosser Wasserstoff-Mengen in Betracht kam, füllten wir mit diesem Metall ein Hartglasrohr von etwa 30 cm³ Inhalt, welches rund 50 g Calciumspäne aufnehmen konnte. Diese Menge genügte, um in einzelnen Versuchen über 10 Liter Wasserstoff in 2 Stunden zu binden. Das Hartglasrohr ist mit einem Schliff (11 in Fig. 1) an die Apparatur angesetzt. Zum Zweck des Erhitzens ist es mit einer Wicklung aus Chromnickelband versehen; Aussenmantel, Stromzuführungen und Ansatz zum Evakuieren sind ganz ähnlich wie bei dem oben geschilderten Öfchen des Katalysators. Beide Aussenmäntel werden beständig mit fliessendem Wasser gekühlt. Eine zweckmässige Hebervorrichtung zum Konstanthalten des Wasserspiegels, die auch ein vorübergehendes Sinken des Niveaus verträgt, ist aus der Zeichnung zu ersehen.

Das Calcium reagiert mit dem Wasserstoff am besten, wenn es zuerst einige Zeit in offener Verbindung mit der Pumpe erhitzt wird, bis etwas von dem Calcium verdampft; doch ist es nach unseren Er-

[1]) Auch durch Explodierenlassen mit Sauerstoff lassen sich natürlich grosse Quantitäten Wasserstoff entfernen, doch ist das Calciumverfahren gerade bei grossen Mengen unvergleichlich angenehmer und rascher. [2]) F. SODDY, Proc. Royal Soc., London A 78, 429. 1906.

fahrungen nicht nötig, bis zur Bildung eines Calciumspiegels zu erhitzen.

Mit Hilfe des Calciumofens lassen sich ausser Wasserstoff auch Sauerstoff, Stickstoff und Methan entfernen, was für viele Analysen [z. B. Luft- und Erdgasanalysen[1]] sehr zweckmässig ist. Wenn es sich nur um die Beseitigung von Wasserstoff, aber in grossen Mengen, handelt, bietet die Verwendung von **Palladiumcapillaren** Vorteile. Fig. 2 lässt erkennen, in welcher Weise wir diese Methode verwendet haben. Eine einseitig geschlossene Palladiumcapillare von 30 cm Länge und 1 mm lichter Weite ist spiralig gewunden und mit dem offenen

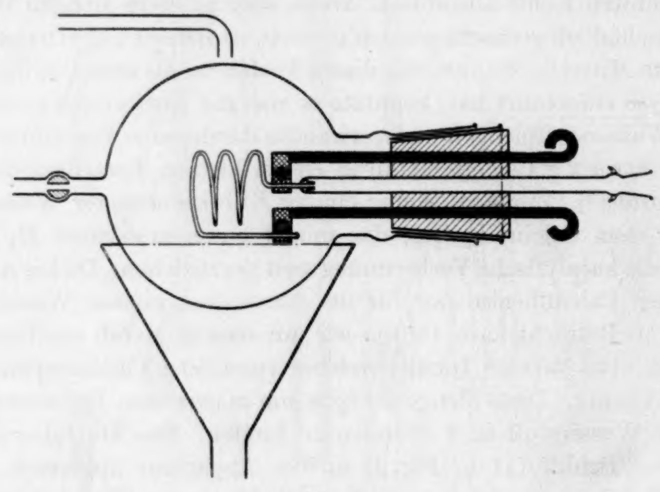


Fig. 2.

Ende in ein Glasrohr eingeschmolzen; aus Gründen der leichteren Einschmelzung ist als Material eine Legierung von 80% Palladium und 20% Platin reinem Palladium vorzuziehen. Vermittels der starken Kupferzuführungen kann ein elektrischer Strom bis zu 40 Amp. durch das Palladiumröhrchen geschickt werden, das sich dabei auch in Wasserstoff von Atmosphärendruck bis zur Rotglut erhitzt[2]). Stromzuführungen und Glasrohr sind in einen Kautschukstopfen eingedichtet und dieser in einem konischen Glasrohr befestigt, welches in den Hals eines Glaskolbens eingeschliffen ist. Während des Erhitzens

[1]) Siehe Heliumuntersuchungen IV (Z. anorgan. Chem. 1928). [2]) Vgl. die Anordnung in Z. Elektrochem. **30**, 504, Abb. 2. 1924.

der Capillare muss der Glaskolben (und ebenso die äusseren Stromzuführungen) mit Wasser bespült werden, um ein Warmwerden zu vermeiden, das ein Eindringen von Helium aus der Atmosphäre zur Folge hätte. Mit der beschriebenen Vorrichtung können pro Minute bis 40 cm^3 Wasserstoff durch das Palladium hindurch gesaugt werden, wenn das Glasrohr und die anschliessende Apparatur mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllt sind, im Kolben Hochvakuum herrscht und ein elektrischer Strom von 30 Volt angewendet wird (Stromstärke rund 37 Amp.)[1]). Bei sinkendem Wasserstoffdruck im Innern der Palladiumcapillare verringert sich natürlich die pro Zeiteinheit gegen das Vakuum austretende Wasserstoffmenge; es gelingt aber doch im Laufe einiger Stunden bei Abwesenheit anderer Gase den Wasserstoff so vollständig aus der Apparatur zu entfernen, dass der Druck nur mehr einige Tausendstel Millimeter beträgt. Die letzten Reste Wasserstoff mussten — ebenso wie bei der Verwendung des Calciumofens — für unsere Zwecke stets durch katalytische Verbrennung beseitigt werden.

Die lichte Weite der Glascapillare, die, wie aus Fig. 1 ersichtlich, den oberen Abschluss des Mac Leod-Gefässes bildet, muss je nach der zu erwartenden Heliummenge verschieden gewählt werden. Für Mengen unterhalb 10^{-6} cm^3 haben sich Capillaren von 0·1 mm lichter Weite und 6 mm Aussendurchmesser am besten bewährt; sie werden am oberen Ende zugeschmolzen und durch einfaches Umwickeln von Draht mit Aussenelektroden versehen. Eine exakte Bestimmung des Druckes, unter dem das in der Spitze einer solchen Capillare befindliche Gas steht, ist nicht möglich; die Capillardepression beträgt bis zu 80 mm Quecksilber und wird sehr stark durch die momentane Beschaffenheit des Glases (Feuchtigkeitsgehalt; besonders auch Wirkung der elektrischen Entladung) beeinflusst; auch das Volumen, das dem Gas zur Verfügung steht, ist nicht genau zu bestimmen, da sich die Capillare 1 bis 2 mm vor der Zuschmelzung verjüngt. Da wir aber, wie weiter unten ausgeführt, exakt gemessene Gasmengen in der Grössenordnung 10^{-6} bis 10^{-10} cm^3 in solche Capillaren eingeführt und die Spektren beobachtet haben, können wir jetzt bei Einhaltung genau

[1]) Für die Zwecke sehr empfindlicher Analysen muss man es vermeiden, das Aussaugen des Wasserstoffs in umgekehrter Richtung vorzunehmen (Wasserstoff im Kolben, Vakuum in der Röhre), da die Dichtung der Stromzuführungen und des Glasrohres im Kautschukstopfen niemals so hohe Ansprüche befriedigen kann, wie die übrige, nur Glasschliffe und Einschmelzungen aufweisende Apparatur.

gleicher Bedingungen auf Grund der ausgearbeiteten Tabelle 1 auch unbekannte Mengen von Helium oder Neon in diesen Grössenordnungen ziemlich gut schätzen. Immerhin bedarf die quantitative Bestimmung so geringer Gasmengen noch der näheren Ausarbeitung, mit der wir zur Zeit beschäftigt sind.

Um so besser eignen sich die erwähnten engen Capillaren zur qualitativen Untersuchung der Gase. Denn Capillaren von 0·2 mm lichter Weite abwärts sind genügend fein, um den Spalt eines Spektroskops zu ersetzen[1]). Dieser Teil des Spektralapparats — wir verwendeten ein Spektroskop von Schmidt & Haensch — wird daher zweckmässig entfernt und das offene Rohr des Apparats entsprechend nahe an die leuchtende Capillare herangebracht, wodurch die günstigste Ausnutzung der Lichtstärke erfolgt. Die Skala des Spektroskops lässt sich am besten nach der stets auftretenden grünen Quecksilberlinie 5460·7 einstellen. Wenn man in ähnlicher Weise bei Capillaren über 0·2 mm lichter Weite die Lichtstärke voll ausnutzen und darum auf den Spalt des Spektroskops verzichten will, empfiehlt es sich, das allzubreite Erscheinen der Linien im Spektrum durch eine mit Canadabalsam an die Capillare angekittete Zylinderlinse zu korrigieren. Ein photographisches Festhalten der Spektren wäre bis herab etwa zu 10^{-8} cm^3 Gas ohne besondere Schwierigkeiten möglich, doch glaubten wir davon absehen zu können, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass subjektive Einflüsse auch bei den allerschwächsten Lichteindrücken keine Rolle spielten; alle wichtigen Beobachtungen haben wir beide unabhängig voneinander vorgenommen und dabei in der Beschreibung der Spektren bis in die Einzelheiten der Intensitätsschätzung Übereinstimmung erzielt.

Vor jedem Versuch muss die Capillare „abgeheizt“ werden, um adsorbierte Gase zu entfernen, da sonst ein Bandenspektrum die Beobachtungen stört; ein Erhitzen des Glases von aussen mit der leuchtenden Flamme eines Handgebläses bis zum Auftreten der Natriumfärbung genügt, und während der kurzen hierzu nötigen Zeit findet — wie Versuche zeigten — ein Eindringen von Helium aus der Atmosphäre in der Grössenordnung der Empfindlichkeit unserer Methode nicht statt, was bei der geringen Oberfläche des Capillarraumes auch nicht zu erwarten war. Die als Elektroden dienenden dünnen Drähte stehen mit dem Sekundärkreis eines Funkeninduktors in Verbindung;

---

[1]) Vgl. R. Strutt, Proc. Royal Soc., London A 84, 379. 1911.

durch Parallelschaltung einer Funkenstrecke, Verschieben der Drähte längs der Capillare usw. kann man die Entladungsbedingungen variieren, doch empfiehlt es sich selbstverständlich, sie für vergleichende Beobachtungen möglichst konstant zu halten.

Wenn die katalytische Verbrennung des Wasserstoffs einwandfrei durchgeführt ist, und die Adsorption des Sauerstoffs und der anderen in der gekühlten Kohle adsorbierbaren Gase ebenso vollständig erreicht ist, erscheinen in der Capillare bei Einschaltung des Funkeninduktors neben den stets sichtbaren Quecksilberlinien und den gelegentlich auftretenden Natriumlinien nur die Spektren von Neon und Helium. Ein besonderer Vorteil für die spektroskopische Nachweisbarkeit eben dieser beiden Gase liegt aber darin, dass die manchmal im Spektrum zu Anfang noch vorhandenen Linien und Banden anderer Elemente und Verbindungen (minimale Mengen Wasserstoff, Fettdämpfe) bei längerem Durchgang der Entladung allmählich verschwinden — der bekannte clean-up-Effekt — während die beiden leichten Edelgase bei der beschriebenen Versuchsanordnung durch die Entladung nicht merklich aus dem Gasraum entfernt werden. Es tritt also gerade unter dem Einfluss der Entladungen das reine Neon-Heliumspektrum immer klarer hervor, und diese Widerstandsfähigkeit der beiden Gase gegen die Wirkung der elektrischen Entladungen in der Spektralröhre ist nicht zuletzt der Grund, warum gerade sie in so ausserordentlich geringen Mengen noch mit Sicherheit aufgefunden werden können. Durch Anwesenheit eines Überschusses von Wasserstoff allerdings wird das Auftreten des Heliumspektrums vollständig unterdrückt[1]).

Auch das gegenseitige Mengenverhältnis von Neon und Helium wird demnach durch die Dauer der elektrischen Einwirkung — bei Verwendung der beschriebenen Anordnung mit Aussenelektroden! — nicht geändert; wohl aber hängt die Intensität, mit der die Linien des Neons sich bei überwiegendem Heliumgehalt geltend machen, stark vom gesamten Gasdruck in der Capillare ab: höherer Druck begünstigt das Auftreten der Neonlinien. Näheres über diese Verhältnisse und über die Möglichkeit, aus Spektralbeobachtungen das Mengenverhältnis Neon zu Helium zu schätzen, werden wir erst nach Abschluss einer speziell auf dieses Ziel gerichteten Untersuchung angeben können; soviel sei aber schon hier betont, dass die Adsorption an mit flüssiger

---

[1]) J. N. Collie und W. Ramsay, Proc. Royal Soc., London A 59, 257. 1896.

Luft gekühlter Kohle bei so geringen Drucken, wie sie hier in Betracht kommen, Neon ebensowenig zu binden vermag wie Helium[1]); dieser Punkt ist für unser Verfahren wichtig, da wir infolgedessen jede Undichtigkeit der Apparatur sofort an dem Erscheinen von Neon erkennen können; wenn bei unserer Methode Neon irgendwie gebunden würde, könnte gegen das beobachtete Auftreten von minimalen Spuren Helium stets der Einwand gemacht werden, dass es durch eine unbemerkt gebliebene Undichtigkeit der Apparatur aus der Luft eingedrungen ist.

Der zur Verbrennung des Wasserstoffs dienende Sauerstoff musste natürlich ebenso wie der Wasserstoff, der zum Zweck verschiedener Versuche in die Apparatur eingeführt wurde, bis zu einem sehr hohen Grade frei von Neon und Helium, also von atmosphärischer Luft sein. Nach anfänglichen Versuchen, den benötigten Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumpermanganat und den Wasserstoff aus einem gegen Luft besonders geschützten Kippschen Apparat zu entwickeln, die nicht völlig befriedigend waren, sind wir dazu übergegangen, beide Gase elektrolytisch zu entwickeln. Auch hier ist es uns erst nach Anbringung besonderer Schutzvorrichtungen gelungen, die Reinheit der Gase so weit zu treiben, dass in 1 Liter sicher weniger als 10^{-9} cm^3 Neon + Helium vorhanden waren; es hat sich namentlich als wichtig herausgestellt, die Einschmelzungen der Elektroden mit Quecksilber zu dichten. Fig. 3 lässt die Konstruktion erkennen, die sich gut bewährt hat. Von den zehn Zellen, aus denen unser Elektrolyseur bestand, und die in zwei Reihen zu je fünf in einen Glastrog eingehängt waren, sind nur zwei gezeichnet. Die Elektroden waren in üblicher Weise Nickelbleche, der Elektrolyt 20 %ige Natronlauge. Um aus dieser die Luft völlig zu vertreiben, haben wir zunächst mehrere Stunden gegen Vakuum elektrolysiert, hierauf ebenfalls noch einige Stunden bei geschlossenen Hähnen, so dass die entwickelten Gase durch die beiden rechts auf der Zeichnung zu ersehenden Sicherheitsventile ausströmten. Bei Hintereinanderschaltung der zehn Zellen erhielten wir mit 110 Volt ohne Vorschaltwiderstand einen Strom von rund 3·5 Amp.; um ein Heisswerden des Glases und dadurch Eindringen von Helium zu vermeiden, wurden die Zellen während des Betriebes mit kaltem Wasser umspült. In der beschriebenen Weise dargestellter Wasserstoff und Sauerstoff liess auch bei Analyse von Mengen bis zu

[1]) R. Strutt, Proc. Royal Soc., London A 89, 499. 1914. Wir haben uns durch zahlreiche Versuche von der Richtigkeit dieser Angabe überzeugt.

1 Liter in unserer Apparatur keine Spur von Neon oder Helium erkennen, d. h. 1 Liter enthielt sicher weniger als 10^{-9} cm³ von diesen Gasen. Einer solchen maximalen Verunreinigung durch Neon-Helium von 10^{-12} entspricht eine maximale Verunreinigung durch Luft von $4 \cdot 10^{-8}$; die beiden Gase enthielten demnach weniger als $4 \cdot 10^{-8}$ oder weniger als 4 Millionstel Prozent Luft.

Wie aus den Zeichnungen ersichtlich ist, enthält unsere Apparatur eine grössere Anzahl von Glashähnen, und es musste daher auch untersucht werden, ob hierin nicht eine Fehlerquelle für das Eindringen von Edelgasen aus der Luft gelegen ist. Unsere Versuche haben ergeben, dass bei sorgfältig geschliffenen und gefetteten Hähnen diese Gefahr auch bei tagelangem Stehen der Apparatur praktisch nicht vorhanden ist. So haben wir z. B. bei einem Kontrollversuch beobachtet, dass in einer evakuierten Apparatur mit 20 Glashähnen nach 48stündigem Stehen noch nicht 10^{-10} cm³ Neon-Helium eingedrungen waren; d. h., die Glashähne sind so dicht, dass pro Hahn und Stunde im Durchschnitt weniger als 10^{-13} cm³ Neon-Helium, entsprechend $4 \cdot 10^{-9}$ cm³ Luft, hindurchgehen. Dass auch das Öffnen und Schliessen der Hähne keine Undichtigkeiten verursacht, wurde ebenfalls durch zahlreiche Versuche bewiesen. Dagegen kann durch einen feinsten Sprung im Glas, auch wenn er nur bei besonders günstiger Beleuchtung wahrnehmbar ist, Luft in solchem Mass eindringen, dass sie an ihrem Edelgasgehalt sofort erkennbar wird. Hierbei findet aber anscheinend nie eine Fraktionierung von Neon und Helium in merk-

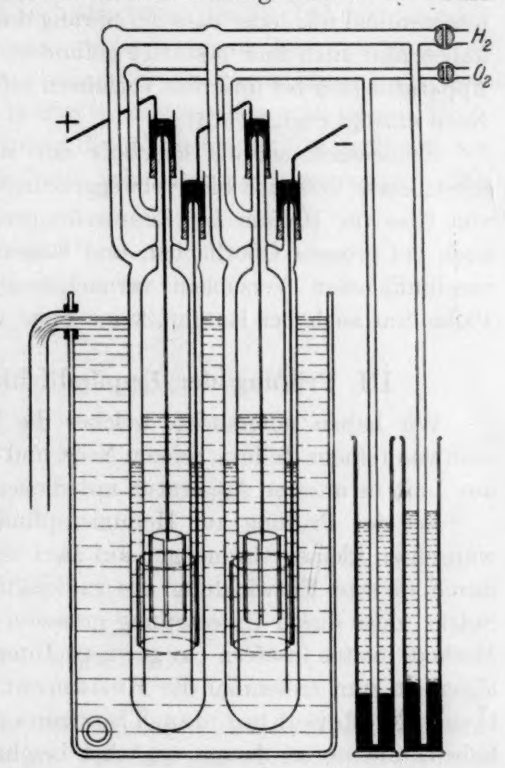


Fig. 3.

barem Masse statt. Wir haben darüber eigene Versuche angestellt mit Röhren, in denen künstlich feinste Haarrisse erzeugt waren; bei der spektroskopischen Prüfung hat sich gezeigt, dass entweder Neon und Helium in dem bekannten Intensitätsverhältnis auftraten, auch wenn die gesamte eingedrungene Menge infolge der Feinheit des Sprunges nur minimal war, oder dass der Sprung noch völlig luftdicht hielt. Wir haben also auch hier bestätigt gefunden, dass eine Undichtigkeit der Apparatur sich bei unserem Verfahren sofort durch das Auftreten von Neon anzeigt (vgl. S. 364).

Schliesslich sei als Ergebnis der in Mitteilung III näher beschriebenen Versuche hier vorweggenommen, dass die Durchlässigkeit von Glas für Helium bei Zimmertemperatur so gering ist, dass sie auch bei grossen Oberflächen und längerer Zeitdauer selbst bei den empfindlichsten Versuchen vernachlässigt werden kann, und dass Palladium auch bei Rotglut keine Spur von Helium durchlässt.

III. Prüfung der Empfindlichkeit der Methode.

Wir haben untersucht, welches die kleinsten Mengen sind, die man von reinem Helium, reinem Neon und einem Neon-Heliumgemisch aus Luft in unserer Apparatur mit Sicherheit erkennen kann.

Bei der Prüfung auf Heliumempfindlichkeit haben wir die gewünschten kleinen Gasmengen auf zwei verschiedenen Wegen dosiert, durch direkte Entwicklung aus radioaktiven Substanzen bekannter Stärke, oder durch Unterteilung grösserer Mengen. Die erstgenannte Methode bietet insofern ein gewisses Interesse, als wir bei dieser Gelegenheit zum erstenmal die Heliumentwicklung aus dem aktiven Niederschlag des Thoriums spektroskopisch beobachtet haben, und sie sei darum zunächst beschrieben[1]).

Der aktive Niederschlag des Thoriums (Thorium *B* und Thorium *C*) wird auf einem Goldblech gesammelt und seine Stärke — in Milligramm Radiumäquivalent — mittels seiner γ-Strahlung gemessen[2]). Aus diesem Wert kann man die Zahl der innerhalb einer gewissen

[1]) Die kurzlebigsten radioaktiven Substanzen, aus denen bisher eine Heliumentwicklung spektroskopisch nachgewiesen worden ist, sind Polonium und Radiumemanation mit den Halbwertzeiten von 137 und 4 Tagen; die Halbwertzeit des aktiven Niederschlags des Thoriums beträgt nur 10 Stunden. [2]) Wir sind Herrn Prof. Otto Hahn und Frl. Prof. Lise Meitner vom Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Dahlem für die Überlassung derart vorbereiteter Bleche zu grossem Dank verpflichtet.

Zeit aus dem Niederschlag emittierten α-Teilchen berechnen, die, als Heliumatome, einem bestimmten Volumen Heliumgas entsprechen. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass nur jene α-Teilchen in Rechnung zu setzen sind, die in den Gasraum gelangen und hier bleiben; die Hälfte der α-Strahlung fällt von vornherein weg, da sie in das Goldblech hineingerichtet ist, aber auch ein grosser Teil der frei austretenden α-Teilchen geht für die Messung verloren, wenn ihre Reichweite so gross ist, dass sie bis in die umhüllenden Glaswände hineingeschossen werden. RUTHERFORD und ROYDS[1]) zeigten, dass man diesen Übelstand vermeiden kann, wenn man die α-Teilchen in Blei auffängt, aus dem das Helium nachträglich durch Schmelzen des Bleies ausgetrieben

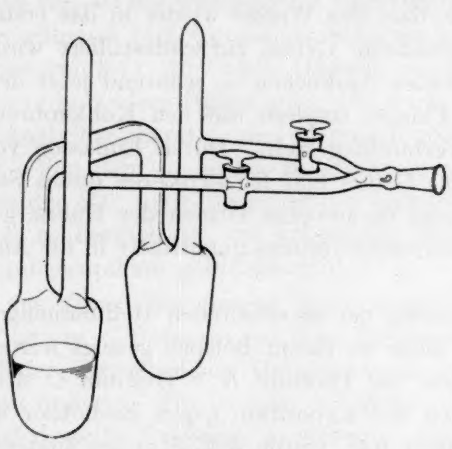


Fig. 4.

wird. Uns schien es einfacher, die α-Teilchen in Wasser abzubremsen, weil aus diesem leichter als aus Blei vor der Bestrahlung die Luft völlig ausgetrieben und nachher das Helium gesammelt werden kann. Wir bedienten uns dazu des in Fig. 4 dargestellten einfachen Apparats.

Er besteht aus zwei Glaskölbchen von konischer Form, die in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise durch Glasröhren in doppelter Weise miteinander in Verbindung stehen. Die beiden nach oben gerichteten Glasrohre sind zunächst oben offen. In das eine Gefäss wird das mit Thorium B und Thorium C aktivierte Goldblech gebracht, das andere wird bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt, worauf die beiden offenen Glasrohre zugeschmolzen werden. Nun wird das Wasser durch Ein-

[1]) E. RUTHERFORD und T. ROYDS, Philos. Mag. 17, 281. 1909.

tauchen des betreffenden Kölbchens in flüssige Luft festgefroren und das ganze, durch den Normalglasschliff mit der Universalapparatur (Fig. 1) in Verbindung stehende Gefäss evakuiert. Hierauf taucht man jenes Kölbchen, welches das Goldblech enthält, in flüssige Luft, während man das Wasser auftauen lässt[1]), und bewirkt so Hinüberdestillieren des Wassers auf das Goldblech; da währenddessen der Apparat — bei entsprechender Stellung der Hähne — an der Pumpe bleibt, ist man nun sicher, dass das Wasser völlig von Luft befreit ist. Nun schliesst man gegen die Pumpe und lässt nach dem Auftauen des Wassers das Goldblech eine genau gemessene Zeit hindurch in dem Wasser liegen. Die Untersuchung auf die während dieser Zeit gebildete Heliummenge erfolgt dann so, dass das Wasser wieder in das erste, von neuem in flüssige Luft getauchte Gefäss zurückdestilliert wird — statt dessen genügt auch blosses Auskochen — während jetzt der Apparat nicht mehr mit der Pumpe, sondern mit den Kohlerohren der Universalapparatur in Verbindung steht. Durch Einlassen von etwas reinem Sauerstoff in das Gefäss und Kondensieren dieses Sauerstoffs in den Kohlerohren unter ruckweisem Öffnen der Hähne gelingt es, das in dem Gefäss gesammelte Helium quantitativ in die Analysenapparatur zu überführen.

Die Berechnung der so erhaltenen Heliummenge aus den radioaktiven Daten möge an einem Beispiel gezeigt werden.

Ein Präparat von Thorium B + Thorium C, dessen γ-Strahlung unmittelbar nach der Exposition gegen Radiothor der von 4·93 mg Radium äquivalent war, wurde 4·25 Stunden später in der eben geschilderten Apparatur gegen die Pumpe abgeschlossen, und nach 3 Tagen, also nach praktisch völligem radioaktivem Zerfall des Thorium B + Thorium C, die gebildete Heliummenge in die Analysenapparatur überführt. (Wenn der vollständige Zerfall nicht abgewartet wird, muss die leicht zu berechnende, zur Zeit der Heliumüberführung noch vorhandene Menge des radioaktiven Präparats von der Anfangsmenge in Abzug gebracht werden; im übrigen bleibt der Gang der Rechnung unverändert.) Zur Zeit der Einschliessung des Präparats berechnet sich seine Aktivität nach dem Exponentialgesetz des Zerfalls von Thorium B zu 3·73 mg, da aber wegen des Übergangs vom „dauernden“ zum „laufenden“ Gleichgewicht noch eine Korrektur von

[1]) Das Springen des Kolbens wird hierbei am sichersten vermieden, wenn man das Kölbchen unmittelbar nach dem Entfernen der flüssigen Luft in kochendes Wasser taucht.

10% anzubringen ist, ist als Aktivität 4·25 Stunden nach der Messung noch ein Äquivalent von rund 4·1 mg anzunehmen. Nun ist experimentell festgestellt, dass ein Thorium B + Thorium C-Präparat, dessen Aktivität 1 mg Radium äquivalent ist, pro Sekunde $4{\cdot}45 \cdot 10^7$ α-Teilchen aussendet[1]); dies gibt pro Stunde $1{\cdot}602 \cdot 10^{11}$ α-Teilchen oder Heliumatome, die unter Normalbedingungen einen Raum von $5{\cdot}911 \cdot 10^{-9}$ cm³ einnehmen. Während des gänzlichen Zerfalls entwickelt eine radioaktive Substanz dieselbe Aktivität, als ob sie ihre Anfangsaktivität während ihrer mittleren Lebensdauer beibehielte. Wir können also die von unserem Präparat während seines gänzlichen Zerfalls ausgesandte Heliummenge so finden, dass wir annehmen, dass es seine Aktivität von 4·1 mg während der mittleren Lebensdauer des Thorium B, also während 15·3 Stunden beibehalten habe. Dies ergibt eine Heliummenge von $3{\cdot}71 \cdot 10^{-7}$ cm³. Hiervon sammelt sich nur die Hälfte im Wasser (die andere Hälfte geht, wie erwähnt, in das Goldblech); in die Analysenapparatur sind demnach nur $1{\cdot}85 \cdot 10^{-7}$ cm³ Helium gelangt. Von dem — eigens zu ermittelnden — Verhältnis der Dimensionen der Mac Leod-Kugel zu den anderen Teilen der Apparatur hängt es schliesslich ab, wie vollständig diese Heliummenge in die Beobachtungscapillare gebracht wird.

Wie man aus dieser Berechnung sieht, lassen sich mit einem Thorium B—Thorium C-Präparat von 5 mg Radiumäquivalent durch geeignete Wahl der Versuchsdauer Heliummengen von 10^{-7} cm³ abwärts sehr genau dosieren. Für Zwecke der Eichung ist es besonders bequem, ein und dasselbe Präparat, nachdem es gemessen und unter den geschilderten Vorsichtsmassregeln in dem Apparat (Fig. 4) eingeschlossen ist, zur Hergabe von Heliummengen verschiedener Grössenordnung zu verwenden, indem man nach geeigneten Zeitabschnitten, die aus der Zerfallskurve des Thorium B zu ersehen sind, das jeweils entstandene Helium in die Apparatur überführt.

Unabhängig von dieser radioaktiven Eichung unserer Apparatur haben wir, wie erwähnt, die benötigten kleinen Heliummengen auch durch entsprechende Verteilung grösserer Quantitäten auf volumetrisch ausgemessene Teile der Apparatur abgetrennt. (Das Helium hierzu wurde durch Erhitzen von Monazitsand hergestellt.) Und in derselben

[1]) A. G. Shenstone und H. Schlundt, Philos. Mag. **43**, 1038. 1922. Die α-Aktivität des Thoriumpräparats ist also grösser, als die des γ-äquivalenten Radiums (1 mg *Ra* sendet pro Sekunde $3{\cdot}48 \cdot 10^7$ α-Teilchen aus).

Weise haben wir auch reines Neon[1]) und das Neon-Heliumgemisch, das bei der Kondensation der schwereren Anteile der Luft übrig bleibt und die beiden Gase im atmosphärischen Mengenverhältnis enthält, unterteilt und die Spektren untersucht. Als Gehalt der Luft an Neon-Helium haben wir $2{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ angenommen[2]). Eigene Analysen lassen übrigens einen etwas höheren Wert wahrscheinlich erscheinen. Die Resultate aller Versuchsreihen sind gemeinsam in Tabelle 1 dargestellt.

In der ersten Spalte der Tabelle 1 sind die Wellenlängen der im sichtbaren Gebiet in Betracht kommenden Neon- und Heliumlinien verzeichnet. Die zweite Spalte enthält die Angabe, welchem der beiden Elemente die Linie angehört. Die dritte Spalte bringt die Stärke der Linie nach den Angaben von H. KAYSER[3]). Hierbei bedeutet 10 die grösste Intensität. Die vierte Spalte gibt an, bei welchem Skalenteil unseres Spektroskops die betreffende Linie lag; wie ersichtlich, fielen für unsere Beobachtung sehr nahe benachbarte Linien zusammen. Die fünfte Spalte bringt eine ungefähre Schätzung des Intensitätsverhältnisses der von uns beobachteten Linien; wir haben nur fünf Stufen unterschieden (1 = sehr schwach, 2 = schwach, 3 = mittelstark, 4 = stark, 5 = sehr stark) und es bei dem begrenzten Wert dieser Schätzung und der Unsicherheit, die KAYSER auch bei seinen Intensitätsangaben betont, für unzweckmässig gehalten, eine Angleichung an seine zehnstufige Skala vorzunehmen. Unser Interesse galt ja, viel mehr als dem Verhältnis der Intensitäten, der absoluten Sichtbarkeit jeder einzelnen Linie. Hier haben wir drei Stufen unterschieden: „die gut sichtbaren Linien“ sind durch volle Kreise in die entsprechenden Felder eingetragen; leere Kreise bedeuten „an der Grenze der Sichtbarkeit“; und ein Fehlen jeder Eintragung lässt erkennen, dass die Linie „nicht mehr sichtbar“ war.

Wie aus dem Kopf der Tabelle zu erkennen ist, haben wir sowohl bei Helium wie bei Neon und bei dem Gemisch aus Helium und Neon die Beobachtungen in sechs verschiedenen Grössenordnungen gemacht, beginnend mit $1 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}^3$ bis herunter zu $1 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}^3$. Ein Verfolgen der einzelnen Rubriken lässt erkennen, wie die Zahl der sichtbaren Linien mit sinkender Menge des Gases abnimmt und gleichzeitig einzelne der früher „gut sichtbaren“ Linien nun an die „Grenze der

[1]) Wir danken Herrn Dr. W. MEISSNER von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestens für die freundliche Überlassung einer kleinen Menge praktisch heliumfreien Neons. [2]) Vgl. E. RABINOWITSCH, Z. angew. Chem. **39**, 737. 1926. [3]) H. KAYSER, Tabelle der Hauptlinien aller Elemente. Julius Springer, Berlin 1926.

Tabelle 1.

Wellenlänge	Element	Stärke	Beobachtet		Menge des Gases in Kubikzentimeter																	
			Teilstrich	Stärke	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$
					Helium						Neon						Neon-Helium aus Luft					
7065·20	*He*	5	4·10	1	○	○											○	○				
7059·116	*Ne*	4	4·10	1							○	○										
7032·411	*Ne*	6	4·21	1							○	○					○	○				
6717·043	*Ne*	5	4·50	1							○	○	○				○	○				
6678·276	*Ne*	8	4·56	2							●	●	○	○			●	○	○			
6678·149	*He*	6	4·56	1	●	○	○															
6602·90	*Ne*	6	4·68	1							○	○	○				○	○	○			
6532·882	*Ne*	5	4·79	1							○	○					○	○				
6506·528	*Ne*	10	4·81	2							●	●	○	○			●	●	○			
6402·246	*Ne*	10	5·00	4							●	●	●	●	○		●	●	●	○	○	
6382·991	*Ne*	10	5·01	2							●	●	○	○			●	●	○			
6364·97	*Ne*	6	5·10	2							●	●	○	○			●	●	○			
6304·789	*Ne*	5	5·17	1							○	○	○				○	○				
6266·495	*Ne*	10	5·22	3							●	●	●	○			●	●	○	○		
6217·280	*Ne*	9	5·32	1							○	○	○				○	○	○			
6182·15	*Ne*	7	5·41	2							●	○	○				●	○	○			
6150·27	*Ne*	6	5·46	4							●	●	●	●	○		●	●	●	●	○	
6096·163	*Ne*	8	5·55	4							●	●	●	●	○		●	●	●	●	○	
6074·337	*Ne*	9	5·60	2							●	●	○	○			●	○	○			
6029·998	*Ne*	7	5·70	1							○	○	○				○	○				
5987·83	*Ne*	8	5·80	1							○	○	○				○	○				
5944·834	*Ne*	9	5·88	3							●	●	●	○	○		●	●	●	○		
5875·63	*He*	10	6·01	4	●	●	●	●	●	○							●	●	●	○	○	
5872·84	*Ne*	10	6·01	4							●	○	○	○								
5852·488	*Ne*	10	6·08	5							●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
5400·56	*Ne*	10	7·30	2							●	○	○	○			●	○	○			
5341·097	*Ne*	10	7·51	1							●	○					●	○				
5330·78	*Ne*	10																				
5047·73	*He*	2	8·50	1	○	○											○					
5015·68	*He*	10	8·67	4	●	●	●	●	●	○							●	●	●	●	○	○
4921·926	*He*	4	9·10	3	●	●	●	○	○								●	●	○			
4713·147	*He*	3	10·10	2	●	●	○	○									●	○	○			
4471·48	*He*	6	11·55	3	●	●	●	●	○								●	●	○	○		

Sichtbarkeit" kommen. In allen drei Untersuchungsreihen sind bei einer Gasmenge von $1 \cdot 10^{-9}$ cm^3 noch mehrere Linien erkennbar. Sinkt die Menge auf $1 \cdot 10^{-10}$ cm^3, so sind beim Helium nur mehr die

gelbe Linie 5875 und die grüne Linie 5015 eben noch zu sehen, beim Neon nur mehr die gelbe Linie 5852, während in dem Helium-Neongemisch neben dieser relativ hellen Neonlinie zwar nicht mehr die benachbarte gelbe, wohl aber noch die grüne Heliumlinie erkennbar ist[1]). Da in dem Gemisch der beiden Gase das Helium nur rund den vierten Teil ausmacht, ist hier also in Gegenwart eines anderen Gases die Empfindlichkeit des Heliumnachweises bis in die Grössenordnung 10^{-11} cm^3 herabgedrückt; in Anbetracht der geringeren Anregungsspannung des Neons muss es noch leichter sein, 10^{-11} cm^3 Neon in 10^{-10} cm^3 Helium nachzuweisen, und dasselbe gilt von einer Reihe anderer Gase. Wir sind bereits oben (Schluss von Abschnitt 1) auf diesen Punkt zu sprechen gekommen.

Die Erkennung der letzten Linien von Neon und Helium in der Grössenordnung 10^{-10} cm^3 setzt natürlich voraus, dass sämtliche anderen Gase (mit Ausnahme von Quecksilberdampf) entfernt worden sind. Wenn infolge nicht ganz befriedigenden Funktionierens der oben geschilderten Reinigungsverfahren beim Steigenlassen des Quecksilbers in die Capillare und Einschalten der elektrischen Entladung zunächst im Spektrum noch Banden auftreten, hindern diese nicht nur anfangs das Erscheinen der Edelgaslinien, sondern es ist bei so kleinen Mengen der Edelgase in der Regel auch nicht möglich, sie durch längeres Funken (siehe oben S. 363) zu reinigen, da während dieses Prozesses das Quecksilber bis in die Spitze der Capillare steigt und überhaupt kein wahrnehmbarer Gasrest übrigbleibt. Auch bei ganz reinen Gasen muss das Steigenlassen des Quecksilbers sehr vorsichtig geschehen, da selbst bei einer Fadenlänge von nur 1 mm die Spektren der Edelgase noch nicht auftreten, wenn ihre Menge sehr gering ist, sondern nur die grüne Quecksilberlinie 5460 sichtbar ist; erst bei weiterem Verringern des Gasraumes bis zu einer Länge von wenigen Zehntel Millimeter kommen dann die Linien der Edelgase heraus. Vorher ist, wie eine Überschlagsrechnung verständlich macht, der Druck des Gases zu niedrig; denn bei einer zylindrischen Capillare von 0·1 mm Durchmesser entspricht 0·1 mm Länge einem Volumen von $7{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ cm^3. (Wenn die Spitze der Capillare sich konisch verjüngt, ist das Volumen allerdings noch merklich kleiner). Darin stehen 10^{-10} cm^3 eines Gases unter einem

[1]) Die kleinste Menge atmosphärischer Luft, in der Neon + Helium noch nachgewiesen werden kann, ist demnach 10^{-5} cm^3; vgl. oben die Angaben von Strutt, der die 100 bis 1000fache Menge als Grenze angab.

Partialdruck von etwas mehr als 0·1 mm *Hg*; bei 1 mm Fadenlänge beträgt der Druck aber nur mehr 0·01 mm *Hg*.

Zeigt ein Spektrum bei langsamen Steigen des Quecksilbers bis in die Spitze der Capillare nur die grüne Quecksilberlinie und verschwindet das Gas vollständig, ohne dass mit völlig ausgeruhtem Auge die gelbe Neon- oder die gelbe und grüne Heliumlinie wenigstens für kurze Zeit zu sehen waren, so ist sicher von Neon sowohl wie Helium weniger als 10^{-10} cm^3 vorhanden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, welche den Nachweis kleinster Mengen von Helium und Neon ermöglicht. Die Untersuchung des Verschwindens der einzelnen Spektrallinien bei sinkender Menge zeigt, dass bei beiden Gasen die letzten Linien noch in der Grössenordnung 10^{-10} cm^3 sichtbar sind. Dies entspricht der „praktischen Empfindlichkeit“ unserer Nachweismethode. Es wird eine Tabelle mitgeteilt, aus der für jede Grössenordnung zwischen 10^{-5} und 10^{-10} cm^3 Gas zu ersehen ist, welche Helium- und Neonlinien auftreten.

Die kleinste Menge atmosphärischer Luft, deren Vorhandensein mittels dieses Verfahrens an dem Auftreten von Neon gezeigt werden kann, beträgt demnach 10^{-5} cm^3.

Es war mit der beschriebenen Methode möglich, die Heliumentwicklung aus dem (unsichtbaren) aktiven Niederschlag des Thoriums zum ersten Mal spektroskopisch nachzuweisen; dazu muss die γ-Aktivität des Thorium *B* und Thorium *C* im radioaktiven Gleichgewicht nur etwa 0·1 mg Radium äquivalent sein.

Spezifische Wärme und chemische Konstante des Cadmiums.

Von

Fritz Lange und Franz Simon.

(Eingegangen am 26. 3. 28.)

Messungen der spezifischen Wärmen des Cadmiums zwischen 10° und 100° abs. und Berechnung der chemischen Konstanten.

Die spezifischen Wärmen von Zink und Cadmium sind aus zwei Gründen von besonderer Bedeutung. Erstens sind es die einzigen nicht regulär krystallisierenden Metalle, deren elastische Konstanten an Einkrystallen gemessen sind, so dass ein Vergleich mit der Theorie der spezifischen Wärme möglich ist. Zweitens fehlt zur Berechnung der chemischen Konstanten dieser Gase die Messung der spezifischen Wärme bei tiefsten Temperaturen, die wegen der nicht regulären Krystallstruktur besonders notwendig sind.

Bisher sind die spezifischen Wärmen des Cadmiums nur bis zur Temperatur der flüssigen Luft herab bekannt [die genauesten Messungen dürften die von Fogler und Rodebush[1]) sein]. Diese Werte lassen aber noch keine Extrapolation der spezifischen Wärme zum absoluten Nullpunkt zu, da sie nur unwesentlich vom Dulong-Petitschen Wert abweichen.

Messung der spezifischen Wärme des Cadmiums.

Wir haben zunächst die spezifische Wärme des Cadmiums mittels der von uns beschriebenen Apparatur[2]) zwischen 9° und 14° abs. gemessen. Wir benutzten zu diesen Messungen „Cadmium Kahlbaum". Wegen der bekannten Behauptung von Cohen[3]), dass das gewöhnlich

---

[1]) Fogler und Rodebush, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1413. 1923. [2]) Z. Physik **15**, 312. 1923. [3]) Cohen und Heldeman, Z. physikal. Chem. **87**, 419. 1914. **89**, 493. 1915. Cohen und Bruins, Z. physikal. Chem. **94**, 443. 1920.

verwendete Cadmium nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch polymorpher Modifikationen besteht, hat der eine von uns gemeinsam mit E. Vohsen[1]) eine Probe des von uns benutzten Materials röntgenographisch untersucht. Wir fanden keine Anzeichen einer anderen als der normalen hexagonalen Modifikation. Mehr als einige Prozent einer anderen Modifikation hätte man bemerken müssen. Weiterhin wurde nach Cohens Vorschriften versucht, das Material in eine andere Modifikation überzuführen, dabei aber nur gefunden, dass durch diese Behandlung die Korngrösse verändert wird, die Struktur jedoch erhalten bleibt.

In der folgenden Tabelle 1 bedeuten: T die mittlere absolute Temperatur eines Messpunktes, ΔT die Temperaturerhöhung, $WK_{\overline{g}}$ die gesamte Wärmekapazität des Calorimeters mit Inhalt, $WK_{\overline{3}}$ die Wärmekapazität des Calorimeterinhalts, AW die Atomwärme, Θ den Parameter der Debyeschen Funktion.

Tabelle 1. Cadmium. 233·42 g = 2·077 Grammatom.

T	ΔT	$WK_{\overline{g}}$	WK_3	AW	$\frac{AW}{T^3}\cdot 10^5$	Θ	
10·30	0·975	0·505	0·484	0·233	21·3	129·3	1. Messreihe
11·31	0·639	0·656	0·629	$0·302_5$	20·9	130·0	
12·11	0·754	0·793	$0·759_5$	$0·365_6$	20·5	130·2	
13·04	0·842	$0·957_5$	0·915	0·441	19·9	131·5	
11·15	1·231	$0·625_5$	0·609	0·293	21·1	129·8	2. Messreihe
12·65	1·493	0·943	0·918	0·442	21·9	127·4	

Die Messpunkte bei den höchsten Temperaturen (13·04° und 12·65°) sind relativ unsicher, da eine dort auftretende Verdampfungskorrektion relativ grosse Beträge annimmt. In diesem Temperaturgebiet lassen sich die Messungen, wie die Kolonne unter Θ zeigt, gut durch ein einziges Θ wiedergeben, was aber für die theoretische Deutung nichts besagt, da man hier dem T^3-Gebiet schon sehr nahe ist (Kolonne 6).

Messungen von 20° abs. aufwärts hat auf unsere Bitte Herr Dr. Ruhemann in der von dem einen von uns beschriebenen Apparatur[2]) mit demselben Material vorgenommen. Er stellte uns die folgenden Zahlen zur Verfügung:

---

[1]) F. Simon und E. Vohsen, Z. physikal. Chem. **133**, 183. 1928. [2]) F. Lange, Z. physikal. Chem. **110**, 343. 1924.

Tabelle 2.

T	C_k	T	C_p	T	C_k
23·6	$1{\cdot}48_6$	43·6	3·47	76·6	4·85
26·3	$1{\cdot}86_4$	45·5	3·61	79·7	4·89
27·3	2·00	48·0	3·76	83·1	5·01
29·1	2·20	51·1	3·94	86·6	5·00
30·9	2·37	54·3	4·18	90·0	5·12
33·5	2·62	61·6	4·44	93·8	5·24
35·8	2·87	67·4	4·57		
39·0	3·09	70·6	4·62		
41·3	3·34	73·5	4·76		

Seine Werte schliessen sich bei tiefen Temperaturen gut an unsere Messungen, bei höheren Temperaturen an die von Fogler und Rodebush an. Tabelle 3 ist unter Benutzung sämtlicher vorliegender Beobachtungen berechnet. In ihr sind in der üblichen Weise die spezifische Wärme C_p, die Gesamtenergie E und die freie Energie F angegeben.

Tabelle 3. Cadmium (112·4 g).

T	C_p	E	$-\frac{F}{T}$	$-F$
10	$0{\cdot}21_5$	0·53	0·018	0·176
20	1·15	7·10	0·130	2·60
30	2·26	24·4	0·347	10·4
40	3·20	52·0	0·645	25·8
50	3·90	87·6	0·985	49·2
60	4·37	129	1·34	80·3
70	4·67	175	1·70	119
80	4·93	223	2·04	163
90	5·17	273	2·39	215
100	5·32	326	2·73	273
110	5·43	379	3·04	335
120	5·52	434	3·36	403
130	5·60	490	3·66	476
140	5·67	546	3·95	552
150	5·73	603	4·21	631
160	5·78	661	4·47	715
170	5·82	719	4·72	803
180	5·86	777	4·97	895
190	5·90	836	5·19	987
200	5·93	895	5·44	1087
210	5·97	955	5·65	1187
220	6·00	1014	5·87	1290
230	6·03	1075	6·08	1398
240	6·06	1135	6·28	1507
250	6·08	1196	6·47	1618
260	6·11	1257	6·66	1731
270	6·13	1318	6·84	1847
280	6·15	1379	7·03	1967
290	6·17	1441	7·20	2087
300	6·20	1503	7·37	2210

Tabelle 3 (Fortsetzung).

T	C_p	E	$-\frac{F}{T}$	$-F$
320	6·25	1627	7·70	2462
340	6·29	1753	8·00	2720
360	6·34	1879	8·31	2988
380	6·40	2006	8·59	3261
400	6·43	2135	8·85	3541
450	6·54	2459	9·49	4268
500	6·67	2789	10·06	5031
550	6·80	3125	10·60	5829
594 (fest)	6·94	3424	11·04	6558
594 (flüssig)	7·50	5908	11·04	6558

Grüneisen und Goens[1]) haben aus den von ihnen gemessenen Schallgeschwindigkeiten in Zink- und Cadmiumeinkrystallen versucht, die spezifische Wärme zu berechnen, und zwar nach zwei Verfahren: 1. unter Voraussetzung einer einzigen Grenzwellenlänge, 2. unter Berücksichtigung ihrer Richtungsabhängigkeit. Beidemal wurde versucht, durch einen einfachen Ansatz den Einfluss der Dispersion in Rechnung zu stellen. In der folgenden Tabelle 4 sind diese Werte mit unseren experimentell ermittelten verglichen.

Tabelle 4.

T	C_p beob.	C_p nach 1	C_p nach 2	C_p mit $\Theta = 156$
10	0·215	0·26	0·347	0·12
20	1·15	1·38	1·51	0·88
30	2·26	2·52	2·61	2·06
40	3·20	3·38	3·42	3·10
60	4·37	4·45	4·44	4·37
80	4·93	5·03	5·00	5·03

Man sieht zunächst, dass, wie auch nicht anders zu erwarten[2]), eine einzige Debye-Funktion (letzte Spalte) zur Darstellung der spezifischen Wärmen versagt. Die von Grüneisen und Goens auf Grund der Schallgeschwindigkeit berechneten Werte stimmen zwar etwas besser, trotzdem sind die Abweichungen wesentlich grösser als die Unsicherheit der Messungen, so dass schon bei dem nach dem regulären Gitter nächst einfachen Fall die theoretische Berechnung der spezifischen Wärme noch nicht befriedigend gelöst ist. Es besteht allerdings noch die Möglichkeit, dass die erwähnte Abweichung durch

[1]) E. Grüneisen und E. Goens, Z. Physik **26**, 235, 250. 1924. [2]) Vgl. z. B. F. Simon, Die Messungen am Quecksilber (Z. physikal. Chem. **107**, 279. 1923.

einen inneren Freiheitsgrad der Atome im Sinne der Arbeit von F. SIMON[1]) hervorgerufen wird. Von diesem Gedanken hier Gebrauch zu machen, scheint aber vorläufig zu unsicher, da man bei nicht regulären Körpern eben über den normalen Verlauf der spezifischen Wärmen nicht genügend Bescheid weiss.

Chemische Konstante des Cadmiums.

Die chemische Konstante des Cadmiums ist bereits von BRAUNE[2]), EGERTON[3]), HEIDHAUSEN[4]) und FOGLER und RODEBUSH[5]) berechnet worden, infolge des Fehlens von Messungen der spezifischen Wärmen unterhalb 80° abs. ist in ihre Rechnungen aber eine erhebliche Unsicherheit durch die willkürliche Extrapolation hineingetragen.

In der folgenden Rechnung benutzen wir ausser den jetzt genau bekannten thermischen Daten des Cadmiums (Tabelle 3) die von MAIER[6]) auf Grund aller bisher bekannten Messungen angegebene Dampfdruckformel des flüssigen Cadmiums:

$$\log_{10} p_{\mathrm{mm}} = -\frac{5819{\cdot}4}{T} - 1{\cdot}2572 \log_{10} T + 12{\cdot}287.$$

Daraus errechnet sich erstens der Dampfdruck am Tripelpunkt (594° abs.) zu $p_{\mathrm{Atm}} = 10^{-3{\cdot}878}$, ferner die Verdampfungswärme des flüssigen Cadmiums bei derselben Temperatur zu 25130 cal/Grammatom. Die Schmelzwärme des Cadmiums ist relativ unsicher, die Werte schwanken zwischen 1540 und 1220 cal/Grammatom[7]). Neuerdings gibt UMINO[8]) 1484 cal/Grammatom an. Berechnet man mit der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung aus der Änderung der Schmelztemperatur mit dem Druck [JOHNSTON, ADAMS[9])] und der Volumänderung am Schmelzpunkt [VICENTINI und OMODEI[10])] die Schmelzwärme, so findet man 1450 cal/Grammatom in guter Übereinstimmung mit UMINO, dessen Wert wir daher benutzen wollen. So ergibt sich für die Verdampfungswärme des festen Cadmiums am Schmelzpunkt $\lambda_{\mathrm{fest}\, T = 594} = 26614$ cal, und am absoluten Nullpunkt $\lambda_0 = 27090$ cal.

---

1) F. SIMON, Berl. Ber. **33**, 477. 1926. 2) H. BRAUNE, Z. anorgan. Chem. **111**, 109. 1920. 3) A. C. EGERTON, Philos. Mag. **39**, 17. 1920. 4) E. HEIDHAUSEN, Z. Elektrochem. **25**, 69. 1920. 5) FOGLER und RODEBUSH, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1413. 1923. 6) MAIER, J. Amer. Chem. Soc. **118**, 363. 1926.

7) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen. 5. Aufl. S. 1467. 8) UMINO, Tohoku Science Rep. 9) JOHNSTON und ADAMS, LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen. 5. Aufl. S. 315. 10) VICENTINI und OMODEI, LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen. 5. Aufl. S. 286.

Durch Einsetzen in die Gleichung:

$$\log_{10} p_{\text{Atom}} = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}573\,T} + \frac{5}{2}\log_{10} T - \frac{1}{4{\cdot}573}\frac{F}{T} + C$$

finden wir:

$$-3{\cdot}878 = -9{\cdot}973 + 6{\cdot}936 - 2{\cdot}414 + C.$$

$C = +1{\cdot}57.$

Der theoretische Wert unter der Annahme gleicher statistischer Gewichte für die Atome in Gas und Kondensat wäre $C = 1{\cdot}49$. Den durch Verwendung der MAIERschen Daten möglichen Fehler schätzen wir zusammen mit dem der Schmelzwärme zu $\pm\,0{\cdot}10$, den von unseren Messungen her möglichen zu $\pm\,0{\cdot}03$. Die Differenz von 0·08 gegen den theoretischen Wert wird also von der Fehlergrenze überdeckt, eine Abweichung von $\log 2 = 0{\cdot}30$ erscheint nicht wahrscheinlich.

Dieses Resultat ist ebenso wie das beim Quecksilber[1]) in Übereinstimmung mit optischen Beobachtungen und dem Ergebnis des STERN-GERLACH-Versuchs an diesen beiden Metallen, aus denen ebenfalls ein statistisches Gewicht 1 folgt.

Bei der obigen Rechnung ist, wie übrigens bisher bei allen Berechnungen der chemischen Konstanten der Metalle, stillschweigend die Einatomigkeit des Dampfes vorausgesetzt worden. Da jetzt aus optischen Beobachtungen bekannt ist, dass in fast allen Metalldämpfen Doppelmoleküle auftreten, ist diese Annahme unzulässig, und man darf wohl die beobachteten Differenzen zwischen Experiment und Theorie — z. B. beim Blei — auf diesen Umstand zurückführen. Im Falle des Natriums und Kaliums lässt sich, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit des einen von uns mit ZEIDLER gezeigt wird, aus der optisch ermittelten Dissoziationswärme der Einfluss der Doppelmolekülbildung abschätzen. Man erhält so eine

---

[1]) Der eine von uns hatte nach Messung der spezifischen Wärmen des Quecksilbers (Z. physikal. Chem. **107**, 179. 1923) die Berechnung der chemischen Konstanten von NERNST unter Beibehaltung seiner übrigen Daten korrigiert und war so zu dem Ergebnis gekommen, dass die chemische Konstante des Quecksilbers den theoretischen Wert um 0·084 bei einer Fehlergrenze von 0·06 übertrifft. Nach neueren Messungen von FOGLER und RODEBUSH (loc. cit.), wie auch MENZIES (Z. physikal. Chem. **130**, 90. 1927) scheint es jedoch, dass die von NERNST benutzte Verdampfungswärme um etwa 70 cal/Grammatom = 5‰ zu gross, auf jeden Fall deren Fehlergrenze mit 1‰ zu klein geschätzt war. Unter Benutzung der neueren Daten findet man jetzt $C = -1{\cdot}57 \pm 0{\cdot}10$, also in vollkommener Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $-1{\cdot}588$.

Veränderung der chemischen Konstanten um ungefähr 0·2. Die Dissoziationswärmen des Hg_2 und Cd_2 sind nun zwar nicht bekannt, immerhin folgt aus Schätzungen[1]), dass sie erheblich kleiner als die des Na_2 und K_2 sind, so dass die dadurch bedingte Unsicherheit nicht merklich ins Gewicht fallen dürfte.

Zusammenfassung.

1. Die spezifische Wärme des Cadmiums wird bis zu 10° abs. herab gemessen und mit den von Grüneisen und Goens aus den Schallgeschwindigkeiten berechneten Werten verglichen.

2. Die chemische Konstante des Cadmiums wird unter der Annahme, dass der gesättigte Dampf in dem für die Rechnung benutzten Temperaturgebiet einatomig ist, berechnet. Es ergibt sich daraus das statistische Gewicht 1 in Übereinstimmung mit den optischen Messungen und den Resultaten des Stern-Gerlach-Versuchs.

---

[1]) Literatur siehe Pringsheim, Fluorescenz und Phosphorescenz, Berlin 1928, S. 74.

Berlin, Physikal.-Chem. Institut der Universität.

Zur Kinetik der Dioxopiperazinspaltung.

Von

Arne Ölander und Hans v. Euler.

(Aus dem biochemischen Institut der Universität Stockholm.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 3. 28.)

Vor zwei Jahren veröffentlichten H. v. EULER und E. PETTERSON Messungen über die Hydrolysegeschwindigkeit des Diketopiperazins[1]). Die Messungen umfassten das p_H-Gebiet 0·10 bis 9·96 und waren in schwachem Phosphatpuffer ausgeführt. Sie liessen sich durch die Formel $k = k_0 + A \cdot h^+ + \frac{B}{h^+}$ darstellen, welche ja für eine grosse Anzahl von Reaktionen gültig ist.

Vor einiger Zeit zeigten wir[2]), dass die Hydrolyse des Acetamids in stark saurer Lösung nicht der OH_3^+-Konzentration, sondern der Acetamidkationenkonzentration proportional geht, und berechneten die spezifische Reaktionsfähigkeit der letzteren Ionen, der Annahme gemäss, dass diese reaktionsvermittelnd auftreten.

Es wurde dann versucht, dieselbe Berechnung auch bei Dioxopiperazin durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde zuerst die Dissoziationskonstante elektrometrisch gemessen und dann Bestimmungen der Zerfallsgeschwindigkeit in stark alkalischer Lösung ausgeführt. Beide Bestimmungen bieten einige Schwierigkeiten wegen der Schwerlöslichkeit des Substrats.

Dissoziationskonstante.

Eine Wasserstoffelektrode wurde in 10 cm³ 0·01 norm. $NaOH$ zum Gleichgewicht gebracht und dann etwas (13 bis 24 mg) Dioxopiperazin hineingeworfen. Bei der Versuchstemperatur (20°) war überhaupt nicht viel mehr löslich. Die erzielte Potentialabnahme war demnach klein, nur einige Millivolt.

[1]) H. v. EULER u. E. PETTERSSON, HOPPE-SEYLER **158**, 7. 1926. [2]) H. v. EULER und A. ÖLANDER, Z. physikal. Chem. **131**, 107. 1927.

Milligramm	$E_1 - E_2$	$K_a : K_w$
24	4	8·8
13	1·5	5·8
21	3·5	8·8
17	3	8·8
21·5	3	6·9
18	3	8·2
24	4·5	10·0
24	3	6·2
21	4	10·2
20	2	5·4

Mittel: $K_a : K_w = 7·9$

Kinetische Versuche.

Die Versuche wurden im Wasserthermostaten von 20° ausgeführt. In 100 cm³ Lauge wurden 228 mg Dioxopiperazin aufgelöst; die Konzentration betrug somit 0·02. Proben von 10 cm³ wurden herausgenommen und die gebildeten Carboxylgruppen des Glycylglycins mit Sörensens[1]) Formolmethode bestimmt. Die weitere Spaltung zu Glycin geht etwa drei Zehnerpotenzen langsamer, weshalb dies keine Komplikationen hervorruft. Die Titrierung geschah mit Thymolphthalein als Indicator mit 0·2 norm. HCl. Das gebildete Glycylglycin entsprach also höchstens 1 cm³ HCl. Es wurde mit einer Mikrobürette bis zur Farbe einer Vergleichslösung titriert, entsprechend p_H etwa 9·6. Weil das Phthalein schnell verblasst, wurde als Standard eine Lösung von einer Spur $CuSO_4$ in Ammoniak verwendet, die sich im Tageslichte als ziemlich gut erwies. Die eine Dissoziationskonstante des Glycylglycins ist 10^{-8}, deshalb ist ein Titrierfehler von 0·02 cm³ zu erwarten, was auch der Erfahrung entspricht. Dazu kommen aber Pipettierungsfehler, die bei den konzentrierteren Laugen grösser werden können. Die Reaktion wurde bis zum etwa halben Verlauf verfolgt. Die Reaktionskonstante wurde nach der Formel:

$$k = \frac{\sum_{1}^{n} \log x - \sum_{n+1}^{2n} \log x}{\sum_{n+1}^{2n} t - \sum_{1}^{n} t}$$

berechnet und deren Konstanz graphisch kontrolliert. Nur einzelne Werte mussten verworfen werden.

---

[1]) Sörensen, Biochem. Ztschr. 7, 45. 1908.

Die Alkalität der Lauge wird vermindert, teils durch Salzbildung mit dem Dioxopiperazin, teils mit dem gebildeten Glycylglycin. In der Tabelle gibt die erste Kolumne den Titer der Natronlauge, die zweite Kolumne die berechnete mittlere OH^--Konzentration während des Versuchs an. Die dritte Kolumne gibt die Reaktionskonstante in reziproken Minuten mit Briggschen Logarithmen. Wenn nun letztere mit der Konzentration der Dioxopiperazinanionen dividiert wird, wie wir es früher beim Acetamid getan haben, ergibt sich aber durchaus keine Konstante, sondern eine Grösse, die der OH^--Konzentration nahe proportional ist. In schwach alkalischer Lösung geht die Spaltung somit dem *Quadrat* der Katalysatorkonzentration proportional. Der Versuch mit Zusatz von 0·5 norm. $NaCl$ zeigt, dass diese Wirkung nicht etwa von den Na-Ionen herrührt. Wir nehmen in Anschluss an unsere früheren Anschauungen an, *dass es die doppelt geladenen Dioxopiperazinanionen sind, die hier reaktionsvermittelnd auftreten.*

n	OH^-	k	$k \cdot \frac{D}{d^{--}}$	Zusatz
0·05	0·042	0·00515	0·249	
0·08	0·068	0·0113	0·247	
0·09	0·077	0·0146	0·263	
0·10	0·087	0·0160	0·240	
0·11	0·096	0·0183	0·238	
0·12	0·105	0·0235	0·268	
0·133	0·118	0·0265	0·258	
0·15	0·133	0·0309	0·256	
0·175	0·158	0·0367	0·244	
0·20	0·183	0·0440	0·246	
0·225	0·206	0·0502	0·246	
0·25	0·230	0·0575	0·250	
0·30	0·280	0·068	0·243	
0·35	0·327	0·074	0·230	
0·40	0·377	0·091	0·252	
0·50	0·476	0·110	0·256	
0·10	0·087	0·0175		0·5 norm. $NaCl$
0·10	0·079	0·0181		0·02 norm. Na_3PO_4
0·05	0·0455	0·00673		0·02 norm. Na_3PO_4
0·05	0·039	0·00658		0·05 norm. Na_3PO_4

Es gilt dann mit leicht verständlichen Bezeichnungen:

$$D = d + d^- + d^{--}$$

die totale Katalysandmenge,

$$\frac{d^-}{d} = OH^- \cdot \frac{K_1}{K_w}, \quad \frac{d^{--}}{d^-} = OH^- \cdot \frac{K_2}{K_w}, \quad \frac{d^{--}}{d} = OH^{-2} \cdot \frac{K_1 K_2}{K_w^2},$$

und hieraus:

$$\frac{D}{d} = \frac{K_w^2}{K_1 K_2 . OH^{-2}} + \frac{K_w}{K_2 . OH^-} + 1,$$

$$\frac{D}{d^-} = \frac{K_w}{K_1 . OH^-} + 1 + \frac{K_2 . OH^-}{K_w},$$

$$\frac{D}{d} = 1 + \frac{K_1 . OH^-}{K_w} + \frac{K_1 K_2 . OH^{-2}}{K_w^2}.$$

Während bei den früher untersuchten Katalysen neben unserer Auffassung von den reaktionsvermittelnden Ionen die von Brönsted u. a. vertretene Auffassung von einer zweimolekularen Reaktion zwischen ungeladenem Katalysand (Substrat) und Katalysator die Versuchsergebnisse ebenfalls zu beschreiben imstande war, haben wir hier drei Möglichkeiten, zwischen denen die Wahl zu treffen ist. Entweder kann man mit d^{--} als reaktionsvermittelnd rechnen, wie wir es tun wollen, oder mit einer zweimolekularen Reaktion zwischen OH^- und d^-, oder mit einer dreimolekularen Reaktion zwischen 2 OH^- + ungeladenem d[1]). Wenn man wie gewöhnlich $\log k$ gegen $\log OH^-$ aufträgt, ergibt sich nicht wie früher eine Gerade, die 45° Neigung hat, sondern sie hat die Neigung arc tg 2 = 63·5°, besitzt bei $OH^- = \frac{K_w}{K_1}$ eine Krümmung, wonach die Neigung 45° wird; schliesslich führt eine Krümmung bei $OH^- = \frac{K_w}{K_2}$ in ein horizontales Gebiet.

Die vierte Kolumne der Tabelle gibt die Reaktionskonstante der d^{--}-Ionen, unter der Annahme berechnet:

$$\frac{K_1}{K_w} = 8; \qquad \frac{K_2}{K_w} = 2.$$

Das Mittel dieser Kolumne beträgt $rq = \mathbf{0{\cdot}249}$.

Die Konstanz dieser Grösse ist vorzüglich.

Die vorliegenden Versuche sind ohne Phosphatpuffer ausgeführt und deswegen stehen die hier gewonnenen Resultate im Gegensatz zu den Ergebnissen von v. Euler und Pettersson. Um über die daselbst eingetretenen Komplikationen einen Anhaltspunkt zu gewinnen, haben wir einige Versuche mit Phosphatzusatz ausgeführt. Die Ti-

[1]) Hierzu kann bemerkt werden, dass man sich für die Alternative 3 (trimolekulare Reaktion) nicht ohne zwingenden Grund entscheiden wird. Annahme 2 führt ein reaktionsvermittelndes Ion ein, mit dem die Vertreter der älteren Auffassung, und besonders Brönsted, nicht rechnen wollen.

tration war hier ebenso leicht wie sonst ausführbar, weil der Titrierexponent gerade mit der Acidität des sekundären Phosphats zusammenfällt. Jedoch ist die Versuchsgenauigkeit nicht so gross, dass wir aus den Differenzen zwischen dieser Reaktionskonstante und den aus den OH^--Konzentrationen berechenbaren Schlüsse ziehen wollen. Man sieht

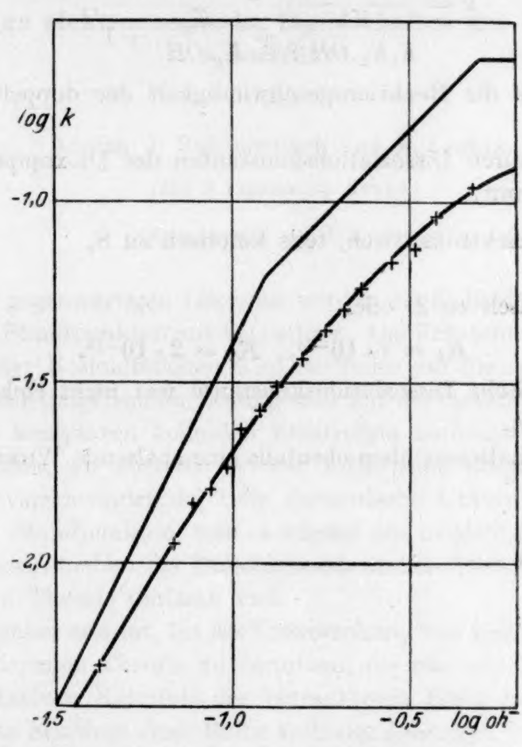


Fig. 1. Spaltung des Dioxopiperazins bei 20°.

jedoch, dass die überschüssige Geschwindigkeit sowohl mit der Alkalität als mit der Phosphatkonzentration steigt. Wenn nun v. Euler und Pettersson konstante PO_4-Konzentration hatten, kann sich eine Geschwindigkeit ergeben, die der OH^--Konzentration nahe proportional geht, aber nicht mehr reine OH^--Katalyse ist.

Die OH^--Konzentrationen der Versuche mit Phosphaten sind elektrometrisch mit denen reiner Laugen verglichen.

Zusammenfassung.

1. Die Spaltung des Dioxopiperazins durch OH^--Ionen geht bei gewissen Alkalitäten dem Quadrat der Katalysatorkonzentration proportional, der Formel gemäss:

$$k = \frac{rq}{\frac{K_w^2}{K_1 K_2 . OH^{-2}} + \frac{K_w}{K_2 . OH^-} + 1},$$

wo $rq = 0{\cdot}249$ die Reaktionsgeschwindigkeit der doppelt geladenen Anionen ist.

2. Die sauren Dissoziationskonstanten des Dioxopiperazins sind bei 20° bestimmt:

$\frac{K_1}{K_w}$ teils elektrometrisch, teils kinetisch zu 8,

$\frac{K_2}{K_w}$ kinetisch zu 2, oder

$$K_1 = 7 \cdot 10^{-14}, \quad K_2 = 2 \cdot 10^{-14}.$$

Eine basische Dissoziationskonstante war nicht elektrometrisch wahrzunehmen.

3. Phosphationen üben ebenfalls eine spaltende Wirkung aus.

Zur Elektrochemie der Kolloide.

I. Einige elektrochemische Eigenschaften der kolloiden Kieselsäure.

Von

Adolph J. Rabinowitsch und E. Laskin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 4. 28.)

In der gegenwärtigen Literatur werden die Kolloide von zwei verschiedenen Standpunkten aus betrachtet. Die Entstehung elektrischer Ladungen der Kolloidteilchen wird entweder auf die Adsorption von Ionen aus der umgebenden Lösung oder auf die elektrolytische Dissoziation des komplexen kolloiden Elektrolyts zurückgeführt.

Betrachten wir aber die bei der Adsorption tätigen chemischen Kräfte, so verschwindet der tiefe theoretische Unterschied zwischen den beiden Standpunkten, und es scheint uns möglich, dass in kurzer Frist das Gesamtgebiet der Kolloidchemie und Kolloidphysik von einer einheitlichen Theorie umfasst wird.

Es ist daher erlaubt, bei der Untersuchung von kolloiden Systemen jedesmal diejenige Theorie zu benutzen, die ein näheres Vordringen zur quantitativen Kenntnis der betrachteten Erscheinung gestattet.

Bei dem Studium einer Reihe kolloider Lösungen[1]) erwies sich als vorteilhaft, sie als schwache Elektrolyte zu betrachten, die in grosse kolloide Ionen mit vielen Ladungen und mehrere einfache Ionen entgegengesetzter Ladung (nach PAULI Gegenionen) zerfallen.

Da die meisten Kolloidlösungen verdünnt sind, dürfen die Gasgesetze benutzt werden. Ferner darf die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes [vielleicht in abgeänderter Form[2])] vorausgesetzt werden, soweit wir mit schwachen Elektrolyten zu tun haben. In einigen

---

[1]) Über die Elektrolytkoagulation der Kolloide. I: Z. physikal. Chem. **116**, 97. 1925. II: Z. physikal. Chem. **131**, 313. 1928. III: Z. physikal. Chem. **133**, 203. 1928. IV: Biochem. Ztschr. **182**, 110. 1927. [2]) L. MICHAELIS, Biochem. Ztschr. **106**, 83. 1920. A. GYEMANT, Kolloid-Ztschr. **33**, 9. 1923.

Fällen wurden die Kolloide vom Standpunkt der Aktivitätstheorie[1]) behandelt.

Zweifellos müssen sich jedoch die kolloiden Elektrolyte in einer Reihe elektrochemischer Eigenschaften von den gewöhnlichen Elektrolyten unterscheiden: der Grund dafür liegt in den grossen Dimensionen der kolloiden Ionen, deren enormer Ladungszahl, dem Auftreten von Phasengrenzflächen, der grossen Entwicklung innerer Oberflächen, sowie in den auftretenden Adsorptionskräften.

Es schien uns möglich, dass die elektrochemischen Methoden, die von dem einen von uns zur Untersuchung von Prozessen in Kolloidsystemen, besonders der Elektrolytkoagulation[2]), angewendet worden sind, auch manche elektrochemische Eigenschaften der Kolloide aufklären könnten.

Besonders wichtig erschien uns die quantitative Untersuchung der Erhöhung von elektrolytischen Dissoziationskonstanten schwacher Säuren bei dem Übergang in den kolloiden Zustand, die früher an As_2S_3-Solen gefunden wurde.

Als chemisch einfaches Objekt wählten wir die Kieselsäure.

1. Herstellung der reinen SiO_2-Sole.

Die SiO_2-Sole wurden nach Graham[3]) durch langsames Eingiessen von 10 bis 25%igen Lösungen von Natriumsilicat in 0·1 norm. Salzsäure (Kahlbaum für forensische Zwecke) hergestellt. Die erhaltenen Sole wurden in Kollodiumsäckchen gegen destilliertes Wasser 6 bis 10 Tage bis zum Verschwinden der Reaktion auf Chlor in der Aussenflüssigkeit dialysiert. Der Endwert von p_H (mit der Chinhydronelektrode gemessen) war 5·75 bis 7·09, und konnte durch weitere Dialyse nicht herabgesetzt werden. Da diese relativ hohen Werte von p_H augenscheinlich durch Na-Ionen hervorgerufen sind, die bei der Dialyse nicht völlig ausgewaschen werden, unterwarfen wir die SiO_2-Sole der Elektrodialyse.

Dazu wurde ein Elektrodialysator nach Pauli[4]) von 250 cm³ Inhalt mit Platinnetzelektroden von 70 mm Durchmesser und Membranen aus Pergamentpapier konstruiert. Es wurde bei 30 bis 50 Volt

---

[1]) N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. **110**, 656. 1924. Wo. Pauli und E. Schmidt, Z. physikal. Chem. **129**, 199. 1927. [2]) Loc. cit. [3]) Th. Graham, Phil. Trans. **151**, 183. 1861. C. r. **59**, 174. 1864. Ann. Chim. Phys. [4] **3**, 127. 1864. [4]) Wo. Pauli, Biochem. Ztschr. **125**, 355. 1924.

Klemmenspannung und 3 bis 6 Milliamp. gearbeitet. Das p_H fiel zuerst rasch ab, dann langsamer und wurde nach 2 bis 3 Stunden konstant.

Nach beendeter Elektrodialyse wurde die Konzentration des Sols durch Abdampfen eines bekannten Volumens in einer Platinschale, Glühen und Wägen des Rückstandes bestimmt. Dieser wurde auf Reinheit geprüft; es wurden darin Spuren von *Na* (vorübergehende Färbung der Flamme) und kaum Spuren *K* gefunden.

Bei der Elektrodialyse änderte sich die Konzentration der Sole nicht: Sol II ergab vor der Elektrodialyse 0·084%, nach der Elektrodialyse 0·085%. Koagulation wurde auch nicht beobachtet.

Da die Konzentration der elektrodialysierten Sole meistens sehr niedrig war, wurden sie durch Einengen konzentriert. Angesichts der hohen Stabilität unserer Sole trat dabei Koagulation nicht ein. Es konnte die Konzentration mancher Sole auf das sechsfache erhöht werden (Sol I).

Tabelle 1.

Sol Nr.	p_H nach der Dialyse	Konzentration vor dem Eindampfen in Prozent	Konzentration nach dem Eindampfen in Prozent	p_H nach dem Eindampfen
I	5·75	0·038	0·25	—
II	7·09	0·084	0·25	3·45
III	6·14	0·06	0·25	3·23
IV	6·11	0·19	0·53	3·74
V	6.11	0·13	0·41	4·04
VI	—	—	0·29	3·24

Es ist aus diesen Daten ersichtlich, dass unsere Sole eine höhere Wasserstoffionenkonzentration besassen als diejenigen von FODOR[1]) (min. $p_H = 3·9$) und von PAULI und VALKÓ[2]) ($p_H \geqq 3·3$), mit Ausnahme eines Sols mit $p_H = 3·07$, das 20mal konzentrierter (an SiO_2) war als die unserigen.

2. Konduktometrische Laugentitrationen.

Die Kieselsäuresole wurden mit Lauge konduktometrisch titriert, nach der Methode, die von PAULI[3]) beschrieben und von dem einen von uns[4]) an anderen Solen geprüft wurde.

[1]) A. FODOR und A. REIFENBERG, Kolloid-Ztschr. 42, 22. 1927. [2]) Wo. PAULI und E. VALKÓ, Kolloid-Ztschr. 36 (Ergänzungsband: Festschrift ZSIGMONDY), 337. 1925. [3]) Wo. PAULI und A. SEMLER, Kolloid-Ztschr. 34, 145. 1924. Wo. PAULI und E. VALKÓ, loc. cit. [4]) A. RABINOWITSCH, Z. physikal. Chem. 116, 97. 1925. A. RABINOWITSCH und W. DORFMANN, Z. physikal. Chem. 131, 313. 1928.

Die Resultate dieser Titrationen sind auf Fig. 1 bis 3 graphisch dargestellt.

Aus der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ des Sols wurde nach der Formel von Pauli (loc. cit.):

$$h_\varkappa = \frac{1000\,\varkappa}{u_H + v_{\text{Koll}}}\ ^{1)}$$

die Konzentration der freien Wasserstoffionen im Sol ($h_\varkappa = 2{\cdot}70\ \varkappa_{25^\circ}$) bestimmt (siehe Tabelle 2, letzte Spalte).

Die Lage des Leitfähigkeitsminimums bestimmt die Gesamtmenge von Wasserstoffionen, die mit Lauge titriert werden ($h_{t\varkappa}$). Für verschiedene Sole hat sie folgende Werte:

Tabelle 2.

Sol Nr.	Lage des Leitfähigkeitsminimums bei	$h_{t\varkappa}$	$h_\varkappa$
II	0·21 cm³ KOH 0·01 norm. pro 5 cm³ Sol	$4{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$
III	1·5 „ „ 0·01 „ „ 20 „ „	$7{\cdot}51 \cdot 10^{-4}$	$6{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$
IV	0·41 „ „ 0·01 „ „ 20 „ „	$2{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}01 \cdot 10^{-4}$
V	0·2 „ „ 0·01 „ „ 20 „ „	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}87 \cdot 10^{-4}$

3. Potentiometrische Laugentitrationen.

Es wurde für Kieselsäuresole die in unserem Laboratorium ausgearbeitete[2]) Methode der potentiometrischen Laugentitration acidoider (Pauli) Sole angewandt.

Die Titrationen wurden in einem Becherglas von 50 cm³ Inhalt ausgeführt, das mit einem fünffach (oder sechsfach — für die Wasserstoffelektrode —) durchbohrten Gummistopfen versehen war. Durch die Bohrungen waren geführt: 1. ein Thermometer, 2. ein KCl-Heber, 3. eine Platinelektrode, 4. die ausgezogene Spitze einer Mikrobürette, 5. ein leicht bewegliches Glasstäbchen, das zum Abnehmen des letzten Tropfens von der Hahnspitze diente. Bei den Titrationen im Wasserstoffstrom wurde der Wasserstoff einem Kipp-Apparat entnommen und in üblicher Weise gereinigt.

Die Wasserstoff- und die Chinhydronelektrode stellen sich in kolloider Kieselsäure vorzüglich ein und geben übereinstimmende Werte. Im Neutralgebiet wird wie gewöhnlich Diskrepanz beobachtet,

[1]) Es wurde nach Pauli und Valkó (Kolloid-Ztschr. 38, 289. 1926) $v_{\text{Koll}} = 20$ angenommen. [2]) A. Rabinowitsch und R. Burstein, Biochem. Ztschr. 182, 110. 1927.

die hier aber auf die Lage des Wendepunktes keinen schädlichen Einfluss ausübt.

Als Beispiel führen wir die potentiometrische Titration von Sol III mit den beiden Elektroden an (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. **Potentiometrische Titration** von 15 cm³ SiO_2-Sol III mit 0·01 norm. KOH mit der Pt-H_2- ($t = 21°$) und der Chinhydronelektrode ($t = 23°$).

Kubikzentimeter KOH	Pt-H_2-Elektrode		Chinhydronelektrode	
	E (Volt)	p_H	E (Volt)	p_H
0·00	— 0·435	3·23	+ 0·265	3·24
0·05	—	—	+ 0·264	3·26
0·10	— 0·439	3·30	+ 0·261	3·31
0·15	—	—	+ 0·259	3·34
0·20	— 0·443	3·37	+ 0·257	3·37
0·30	—	—	+ 0·251	3·44
0·40	— 0·452	3·52	+ 0·249	3·51
0·50	—	—	+ 0·244	3·61
0·60	— 0·462	3·70	+ 0·239	3·69
0·70	—	—	+ 0·233	3·79
0·80	— 0·466	3·94	+ 0·225	3·92
0·90	—	—	+ 0·214	4·11
1·00	—	—	+ 0·196	4·42
1·10	— 0·557	5·31	+ 0·155	5·12
1·15	— 0·598	6·02	—	—
1·20	— 0·621	6·42	+ 0·098	6·01
1·30	— 0·652	6·95	+ 0·074	6·49
1·40	— 0·666	7·19	+ 0·057	6·79
1·50	—	—	+ 0·044	7·02
1·60	— 0·687	7·55	+ 0·033	7·20
1·70	—	—	+ 0·025	7·34
1·80	— 0·703	7·83	+ 0·018	7·45
1·90	—	—	+ 0·012	7·55
2·00	— 0·717	8·06	+ 0·009	7·61
2·10	— 0·722	8·15	+ 0·005	7·68
2·20	— 0·726	8·22	+ 0·001	7·73
2·30	— 0·731	8·30	—	—
2·40	— 0·735	8·37	—	—
2·50	— 0·738	8·43	— 0·009	7·90
2·60	— 0·742	8·50	—	—
2·80	— 0·748	8·60	—	—
3·00	— 0·753	8·69	— 0·014	8·00

Die in der Tabelle 3 angeführten Daten sind auf Fig. 2 graphisch dargestellt, wo auch die konduktometrische Titrationskurve desselben Sols angegeben ist (auf 15 cm³ Sol umgerechnet).

Der p_H-Wert des reinen Sols ergibt die Konzentration der freien Wasserstoffionen h_p. Die Lage des Wendepunktes (die auf der Ab-

leitungskurve $\frac{\Delta p_H}{\Delta V}$ genau gefunden wird) bestimmt die Gesamtmenge des Wasserstoffs im Sol. Auf 1 Liter Sol bezogen wird sie durch h_{tp} bezeichnet.

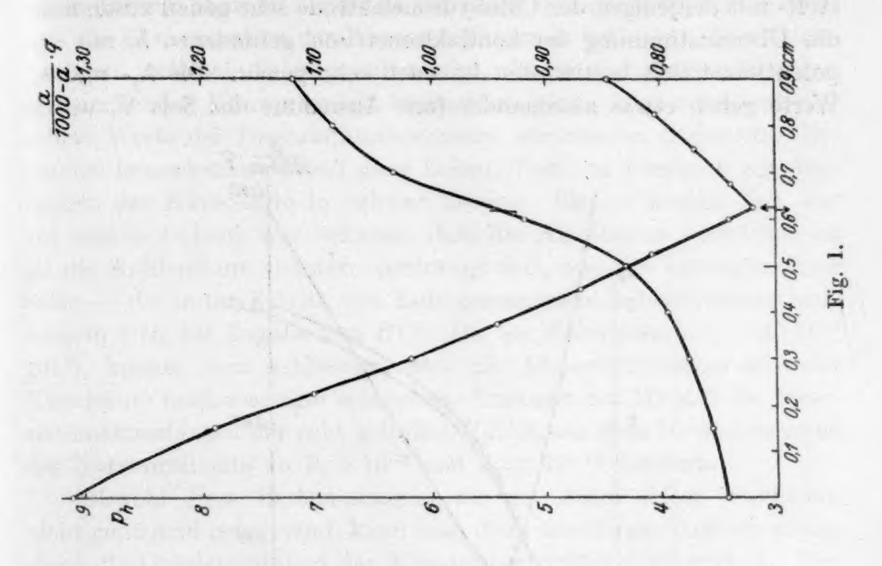
4. Vergleich von konduktometrischen und potentiometrischen Daten.

Die nach den beiden Methoden gewonnenen Resultate sind in Fig. 1, 2 und 3 graphisch aufgeführt (Sole II, III und IV). Da die Daten für jedes Sol auf dasselbe Volum bezogen sind, erlauben diese Kurven, die Lagen der konduktometrischen Minima mit denjenigen der potentiometrischen Wendepunkte zu vergleichen.

Weiter geben wir eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigsten elektrochemischen Daten für die genauer untersuchten Sole. In der Tabelle 4 bezeichnet h_p die Konzentration der freien Wasserstoffionen in Grammion pro Liter Sol potentiometrisch (aus p_H) bestimmt; $h_\varkappa$ dieselbe Konzentration, nach Pauli aus der Leitfähigkeit berechnet (siehe oben); $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm; h_{tp} die Gesamtkonzentration der Wasserstoffionen aus der Lage des potentiometrischen Wendepunktes gefunden; $h_{t\varkappa}$ dieselbe, aus dem konduktometrischen Minimum bestimmt; t die Temperatur in Celsiusgrad; α den Dissoziationsgrad in Prozent; $p_k = -\log k$, wo k die elektrolytische Dissoziationskonstante bezeichnet (siehe nächsten Abschnitt).

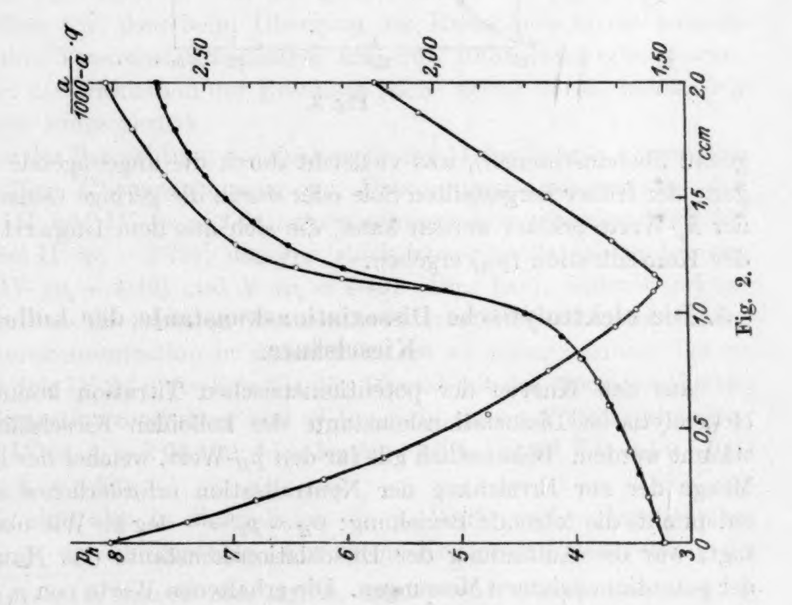
Tabelle 4. Elektrochemische Charakteristik der SiO_2-Sole.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sol Nr.	p_H	h_p	$h_\varkappa$	$\varkappa$	h_{tp}	$h_{t\varkappa}$	t^o	α	p_k	k	Anm
II	3·43	$3{\cdot}71 \cdot 10^{-4}$	—	—	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	—	15·0	89	3·76	$1{\cdot}74 \cdot 10^{-4}$	Pt-H
	—	—	$3{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$	—	$4{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	25·0	91	—	—	kond
III	3·23	$5{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$	—	—	$7{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$	—	20·6	80	3·64	—	Pt-H
	3·24	$5{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$	—	—	$7{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$	—	23·0	79	3·64	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$	Chin
	—	—	$6{\cdot}14 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}27 \cdot 10^{-4}$	—	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	22·0	82	—	—	kond
IV	3·74	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-4}$	—	—	$2{\cdot}03 \cdot 10^{-4}$	—	—	90	4·16	$0{\cdot}69 \cdot 10^{-4}$	Chin
	—	—	$2{\cdot}01 \cdot 10^{-4}$	$7{\cdot}75 \cdot 10^{-5}$	—	$2{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$	—	98	—	—	kond
V	4·05	$0{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	—	20·3	89	4·40	$0{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$	Pt-H
	4·04	$0{\cdot}91 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	—	19·0	91	4·40	$0{\cdot}40 \cdot 10^{-4}$	Chin
	—	—	$0{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	—	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	22·0	87	—	—	kond
VI	3·24	$5{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$	—	—	$8{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	—	20·0	70	3·64	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$	Chin



$\frac{a}{1000-a}\cdot q$
1,30
1,20
1,10
1,00
0,90
0,80
p_h
9
8
7
6
5
4
3
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9 ccm

Fig. 1.



$\frac{a}{1000-a}\cdot q$
2,50
2,00
1,50
p_h
8
7
6
5
4
3
0
0,5
1,0
1,5
2,0
ccm

Fig. 2.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, fallen die Angaben der Wasserstoff- mit denjenigen der Chinhydronelektrode sehr genau zusammen; die Übereinstimmung der konduktometrisch gefundenen h_t mit den potentiometrisch bestimmten ist auch sehr genau. Die h_p- und h_x-Werte gehen etwas auseinander (mit Ausnahme des Sols V, wo sie

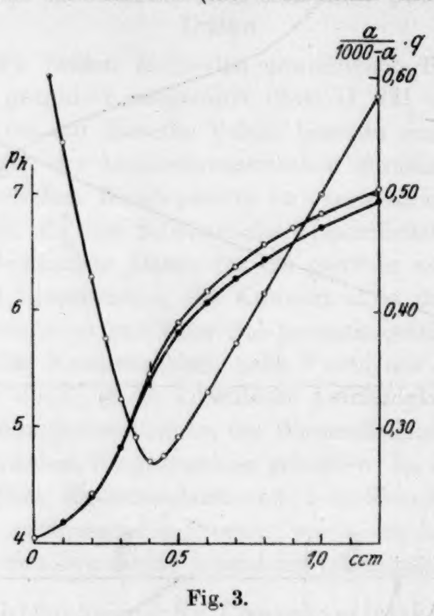


Fig. 3.

genau übereinstimmen), was vielleicht durch die ungenügende Reinigung der früher hergestellten Sole oder durch die geringe Genauigkeit der h_p-Werte erklärt werden kann, die sich aus dem Logarithmus der Konzentration (p_H) ergeben.

5. Die elektrolytische Dissoziationskonstante der kolloiden Kieselsäure.

Aus den Kurven der potentiometrischen Titration konnte die elektrolytische Dissoziationskonstante der kolloiden Kieselsäure bestimmt werden. Bekanntlich gilt für den p_H-Wert, welcher der halben Menge der zur Erreichung der Neutralisation erforderlichen Lauge entspricht, die folgende Beziehung: $p_H = p_k = -\log k$. Wie oben gesagt, war die Auffindung der Dissoziationskonstante das Hauptziel der potentiometrischen Messungen. Die erhaltenen Werte von p_k und k sind in den Spalten 10 und 11 der Tabelle 4 angeführt.

Schon GRAHAM[1]) hat bemerkt, dass die kolloide Kieselsäure eine etwas stärkere Säure ist als die Kohlensäure. Unsere Messungen zeigen, dass die Konzentration der Wasserstoffionen in kolloiden Kieselsäurelösungen vielemal diejenige übersteigt, die in Kohlensäurelösungen entsprechender Konzentration beobachtet wird. Dies weist auf viel höhere Werte der Dissoziationskonstante der ersteren Säure hin. Besonders bemerkenswert sind diese hohen Werte im Vergleich mit denjenigen der Kieselsäure in echter Lösung. Bis zur letzten Zeit war auf diesem Gebiete nur bekannt, dass die Kieselsäure schwächer ist als die Kohlensäure: letztere verdrängt SiO_2 aus den Lösungen ihrer Salze — die unter Zutritt von Luft gestandenen Silicatlösungen entwickeln CO_2 bei Zugabe von HCl. Da für Kohlensäure $k_1 = 3 \cdot 10^{-7}$ gilt[2]), konnte man schliessen, dass die Dissoziationskonstante der Kieselsäure noch niedriger sein muss. Unlängst hat HÄGG[3]) die Dissoziationskonstanten der echt gelösten H_2SiO_3 aus dem Hydrolysengrad der Natriumsilicate zu $k_1 = 10^{-9}$ und $k_2 \simeq 10^{-13}$ bestimmt.

Obwohl diese Bestimmungen, wie der Autor selbst anerkennt, nicht genügend genau sind, kann man doch annehmen, dass sie wenigstens die Grössenordnung der Konstanten richtig wiedergeben. Vergleichen wir damit die von uns gefundenen Werte ($k_1 \geqq 2{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$), so ersehen wir, dass beim Übergang der Kieselsäure in die kolloide Form ihre Dissoziationskonstante um etwa 100000 mal erhöht wird.

Bei der Diskussion der Resultate (siehe weiter unten) kehren wir zu dieser Frage zurück.

Bei der Betrachtung der Spalten 10 und 11 der Tabelle 4 bemerken wir völlige Übereinstimmung der Dissoziationskonstanten bei den Solen III und IV ($p_k = 3{\cdot}64$), einen schwach abweichenden Wert bei dem Sol II ($p_k = 3{\cdot}76$); dagegen stark abweichende Werte bei den Solen IV ($p_k = 4{\cdot}16$) und V ($p_k = 4{\cdot}40$). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die letzteren Werte scheinbare Konstanten darstellen: die Säurekonzentration in diesen Solen ist zu gering. In der Tat ist p_H des Sols IV 3·74, des Sols V 4·05. Dies ist mit den niedrigen Werten der Gesamtkonzentration von H-Ionen in diesen Solen verbunden: im Sol IV ist $h_t = 2{\cdot}03 \cdot 10^{-4}$ ($-\log h_t = 3{\cdot}69$), im Sol V $h_t = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ ($-\log h_t = 4{\cdot}00$).

Es sind also in diesen Solen die p_H-Werte und $-\log h_{t_p}$ höher als die p_k der übrigen Sole. Für solche Konzentrationen vermag die

---

[1]) GRAHAM, LIEBIGS Ann. **121**, 38. 1862. [2]) WALKER und CORMACK, J. Chem. Soc. London **77**, 5. 1900. [3]) G. HÄGG, Z. anorgan. Chem. **155**, 21. 1926.

Methode der potentiometrischen Laugentitration nicht richtige Werte der Dissoziationskonstante zu geben. Wollen wir z. B. die Dissoziationskonstante von Essigsäure nach der potentiometrischen Titrationsmethode bestimmen, so können wir nicht dazu Lösungen verwenden mit einem p_H höher als $p_k = 4{\cdot}76$. Die daraus gewonnenen k-Werte können nichts anderes als scheinbare, gewiss zu niedrige Grössen darstellen.

Titrieren wir verschieden konzentrierte Lösungen derselben Säure mit vorher unbekannter Konstante und finden wir dabei verschiedene k-Werte, so müssen wir den höchsten erhaltenen Wert als untere Grenze der Dissoziationskonstante annehmen. Wird für verschiedene Lösungen der gleiche Wert gefunden, so kann er mit einiger Sicherheit als der richtige angenommen werden.

In unserem Falle gilt dies für den k-Wert $2{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$ ($p_k = 3{\cdot}64$), der an zwei verschiedenen SiO_2-Solen (III und IV) beobachtet wurde und die an den übrigen Solen gefundenen Werte übersteigt. Jedenfalls gibt er die untere Grenze der Dissoziationskonstante der kolloiden Kieselsäure an.

Dabei soll bemerkt werden, dass wir in diesem Falle nur die Grössenordnung der Dissoziationskonstanten aufsuchen wollen. Wir haben daher keine Korrektur für die Aktivität [Ionenstärke unserer Lösungen[1]] eingeführt; diese Korrektur bleibt übrigens für 0·001 bis 0·0001 norm. Lösungen gering.

Aus unseren Messungen können keine Schlüsse auf die Grösse der zweiten Dissoziationskonstante des kolloiden SiO_2 gezogen werden. Die erhaltenen Kurven der potentiometrischen Titration (siehe Fig. 1, 2 und 3) zeigen nur je einen Wendepunkt. Bei der Titration zweibasischer Säuren kann dies auf zwei verschiedene Weisen gedeutet werden. Entweder entspricht der Wendepunkt dem Neutralisationspunkt der zweiten schwächeren Stufe — dies findet statt, wenn sich die zwei Dissoziationskonstanten nicht stark unterscheiden (wie bei der Wein-, Äpfel- und Bernsteinsäure) — oder dem Neutralisationspunkt der stärkeren Stufe, wenn die zweite Dissoziationskonstante sehr klein ist.

Für die Kieselsäure ist der erste Fall äusserst unwahrscheinlich, da für die echt gelöste Säure gilt $\frac{k_1}{k_2} = 10000$.

[1]) Siehe LARSSON, Z. anorgan. Chem. **125**, 281. 1922. H. T. S. BRITTON, J. Chem. Soc. London **125**, 1577. 1924. **127**, 1896. 1925.

Wir nehmen daher an, dass die oben gefundenen Werte von k die erste Dissoziationskonstante der kolloiden Kieselsäure bestimmen.

Die zweite Dissoziationskonstante haben wir bisher nicht bestimmt, obgleich sie viel grösser als bei der echt gelösten SiO_2 sein, und ihr ein zweiter Wendepunkt der Titrationskurve entsprechen sollte.

Das Ausbleiben dieses Wendepunktes wird wohl mit der eigentümlichen Natur des kolloiden Elektrolyts zusammenhängen, dessen Teilchen einen latenten Vorrat an Wasserstoffionen mit sich führen, was z. B. bei der Verdünnung des Sols zum Vorschein kommt (siehe nächsten Abschnitt).

Dafür spricht auch der äusserst niedrige p_H-Wert, der dem Wendepunkt der potentiometrischen Titrationskurve entspricht (für sämtliche untersuchten Sole zwischen 5·2 und 5·4).

6. Verdünnung der SiO_2-Sole.

In der Absicht, die nach der potentiometrischen Methode gewonnenen hohen Werte der Dissoziationskonstante zu prüfen, unternahmen wir Messungen an verdünnten Solen, um an Hand einer geeigneten Verdünnungsformel die Konstante zu bestimmen.

Dabei stiessen wir auf einen recht merkwürdigen Gang der Dissoziation des kolloiden Elektrolyts.

Sol III wurde 2-, 4mal usw. bis 128mal verdünnt und das p_H in jeder Verdünnung mit der Chinhydronelektrode gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 5 angeführt.

Tabelle 5.

Verdünnung d	p_H	$h_p \cdot 10^4$	α in Prozent
1	3·23	5·89	80
2	3·49	3·23	88
4	3·76	1·74	95
8	4·05	0·89	97
16	4·31	0·49	107
32	4·58	0·26	144
64	4·72	0·19	167
128	4·72	0·19	330

Hier bedeutet h_p die aus p_H gefundene Konzentration der freien Wasserstoffionen; α den Dissoziationsgrad der kolloiden Kieselsäure: $\alpha = \frac{100 \cdot h_p \cdot d}{h_{tp}}$; h_{tp} bezeichnet, wie oben, die Gesamtmenge der Wasser-

stoffionen im Sol, durch potentiometrische Laugentitration bestimmt. Für Sol III gilt $h_{t_p} = 7{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$. Betrachten wir die letzte Spalte, so sehen wir, dass α, beginnend von der Verdünnung 16, unmöglich hohe Werte annimmt, die 100% überschreiten. Bei $d = 128$ erreicht α den Wert 330%. Dabei könnte man an experimentelle Fehler denken, da schon eine kleine Ungenauigkeit in der p_H-Bestimmung, die in so hoch verdünnten Lösungen wohl möglich ist, einen grossen Fehler im Konzentrationswert hervorruft.

Dies veranlasste uns, die Messungen nach einer anderen Methode durchzuführen und nämlich die Leitfähigkeit der verdünnten Sole zu bestimmen.

Dabei erhielten wir Daten, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind.

Tabelle 6.

Verdünnung d	$\varkappa - \varkappa_{aq}$	$\mu' = (\varkappa - \varkappa_{aq})\, d \cdot 10^4$	α in Prozent
1	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$	2·29	84
2	$1{\cdot}23 \cdot 10^{-4}$	2·46	91
4	$6{\cdot}59 \cdot 10^{-5}$	2·63	97
8	$3{\cdot}70 \cdot 10^{-5}$	2·96	109
16	$3{\cdot}29 \cdot 10^{-5}$	5·15	190
32	$1{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$	5·95	220
64	—	—	—
128	$6{\cdot}12 \cdot 10^{-6}$	7·85	290

Hier bedeutet d wie oben die Verdünnung, $\varkappa - \varkappa_{aq}$ die spezifische Leitfähigkeit des entsprechend verdünnten Sols unter Abzug der Leitfähigkeit des Wassers, μ' die korrigierte spezifische Leitfähigkeit mit dem Verdünnungswert multipliziert. Bei hohen Verdünnungen wird μ' grösser als bei niedrigen, und dabei, beginnend von $d = 8$ überschreitet die aus μ' nach der Formel von Pauli (siehe oben) berechnete Zahl der freien H-Ionen die Gesamtmenge der Wasserstoffionen im unverdünnten Sol ($h_{t\varkappa}$).

Wir verzichteten danach auf eine Berechnung der Dissoziationskonstante auf diesem Wege. Die gefundene Tatsache, die an sich eine gewisse Bedeutung hat, veranlasste uns, den Mechanismus der Dissoziation der kolloiden Elektrolyte genauer zu betrachten.

Nach dem Schema von Pauli[1]) gilt:

$$[x\,(SiO_2 + n\,H_2O) \cdot y\,SiO_3H]^{y-} + y\,H^+.$$

[1]) Wo. Pauli und E. Valkó, Kolloid-Ztschr. 36 (Ergänzungsband), 334. 1925.

Somit sollte μ_∞ der Gesamtmenge der H-Ionen in den y Molekülen H_2SiO_3 entsprechen. Unsere Versuche zeigten, dass bei der Verdünnung μ_∞ beträchtlich grösser wird. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die überschüssigen H-Ionen, die bei der Verdünnung μ' erhöhen, als Resultat der Verschiebung des Gleichgewichts:

$$SiO_2 + nH_2O \rightleftarrows H_2SiO_3 + (n - 1)\,H_2O$$

und der darauffolgenden Dissoziation der neugebildeten Metakieselsäuremoleküle erscheinen.

Angesichts der kleinen Konzentration von SiO_2 und der grossen Molarkonzentration von Wasser im ursprünglichen Sol, scheint es nicht ganz einleuchtend zu sein, wie die Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach rechts bei der Verdünnung zustande kommt. Um dies zu verstehen, können wir eine Zusatzhypothese einführen, nämlich, dass die Verdünnung des Sols eine Dispergierung der Kolloidteilchen herbeiführt. Dabei findet eine Vergrösserung der Oberfläche der Teilchen statt, was die Hydratation erleichtert.

Unglücklicherweise stellt Kieselsäure ein äusserst ungünstiges Objekt zur experimentellen Prüfung dieser Hypothese dar, da die SiO_2-Teilchen im Ultramikroskop unsichtbar sind. Vorläufige Versuche an anderen Objekten führten uns zur Ansicht, dass die beobachtete abnorme Ansäuerung bei der Verdünnung keine spezifische Eigenschaft der lyophilen Kieselsäuresole ist, sondern auch vielen anderen acidoiden Solen zukommt.

Der Unterschied zwischen den echt gelösten Säuren und den kolloiden acidoiden Elektrolyten besteht augenscheinlich darin, dass in den letzteren die Kolloidteilchen einen Vorrat an Säureanhydrid mit sich führen, welches bei der Verdünnung hydratiert und nach der Gleichung:

$$H_2SiO_3 \rightleftarrows H^+ + HSiO_3^-$$

Wasserstoffionen abspaltet.

Man kann sich auch vorstellen, dass die kolloidal gelöste Kieselsäure allmählich peptisiert wird und endlich in echte Lösung übergeht.

Das Auftreten neuer Wasserstoffionen bei der Verdünnung, deren Zahl die Gesamtmenge der H-Ionen im unverdünnten Sol überschreitet, wurde durch potentiometrische Titration des 64 mal verdünnten Sols III bestätigt. Im unverdünnten Sol ist $h_p = 5{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$, der Wendepunkt ergibt $h_{t_p} = 7{\cdot}33 \cdot 10^{-4}$. Nach 64maliger Verdünnung mit bidestilliertem Wasser ist $p_H = 4{\cdot}75$, $h_p = 1{\cdot}78 \cdot 10^{-5}$, was für das unverdünnte Sol $h_{p0} = 1{\cdot}78 \cdot 10^{-5} \cdot 64 = 1{\cdot}14 \cdot 10^{-3}$ gibt, also zweimal mehr

als h_{t_p}, die Gesamtmenge der H-Ionen. Bei der potentiometrischen Titration erhielten wir eine flach ausgezogene Kurve, die jedoch einen Wendepunkt in der Nähe von $1{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$ zu erkennen erlaubt, was für das unverdünnte Sol $h_{t_p} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ ergibt. Die h_p- und h_{t_p}-Werte stehen also einander nahe und überschreiten das h_{t_p} des ursprünglichen Sols.

Bei der Verdünnung der Sole wurde beobachtet, dass die Neubildung der Moleküle von Metakieselsäure ein zeitlicher Vorgang ist. Beim Stehen des Sols nach der Verdünnung wächst die Leitfähigkeit des Sols, gleichzeitig mit der Abnahme der p_H-Werte, und erst nach mehreren Stunden stellen sich konstante Werte der beiden Grössen ein. Wir haben zwei Verdünnungsserien mit demselben Sol durchgeführt: in einer wurden die Messungen gleich nach Verdünnung unternommen, in der anderen nach einer $^1/_2$ Stunde. Bei kleinen Verdünnungen fallen die Daten angenähert zusammen, bei grossen gehen sie stark auseinander.

Die Resultate der langsam gemessenen Verdünnungen sind in Tabelle 6, diejenigen der rasch ausgeführten Versuche in Tabelle 7 angeführt. Zum Vergleich sind in der letzten Spalte der Tabelle 7 die α-Werte (langsam gemessen) aus Tabelle 6 wiederholt.

Tabelle 7.

d	$\varkappa - \varkappa_{aq}$	μ'	α (rasch)	α (langsam)
1	$2{\cdot}29 \cdot 10^{-4}$	2·29	84	84
2	$1{\cdot}22 \cdot 10^{-4}$	2·44	90	91
4	$6{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$	2·59	96	97
8	$3{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$	2·69	99	109
16	$1{\cdot}69 \cdot 10^{-5}$	2·70	100	190
32	$8{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	2·69	99	220
64	—	—	—	—
128	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	2·56	95	290
128 (nach einer Stunde)	$3{\cdot}13 \cdot 10^{-6}$	4·00	(148)	—

Wird die Messung gleich nach der Verdünnung vorgenommen, so wächst α bis zu einem Werte von 100% und bleibt weiter konstant. Die grösste Verdünnung, die bei der raschen Messung $\alpha = 95\%$ ergab, wurde wieder nach 1 Stunde ausgeführt und lieferte $\alpha = 148\%$. Bei weiterem Stehen setzt sich die Leitfähigkeitserhöhung fort (siehe letzte Spalte, wo der α-Wert 290% erreicht), wird dann langsamer und bleibt endlich stehen. Wir haben die Absicht, diese Versuche weiter-

zuführen und besonders die Kinetik der Prozesse zu untersuchen. Angesichts der Unsicherheit der Korrektur für die Eigenleitfähigkeit des Wassers (insbesondere für Säurelösungen) müssen diese Messungen mit besonders reinem (Ultraleitfähigkeitswasser) ausgeführt werden.

7. Diskussion der Ergebnisse.

Oben wurden mit Hilfe der potentiometrischen Titration für die Dissoziationskonstante verschiedener SiO_2-Sole Werte von der Grössenordnung 10^{-4} gefunden. Diese Werte sind sehr viel grösser als diejenigen, die für die echt gelöste Kieselsäure bekannt sind.

Der hier beobachtete Fall der Vergrösserung der Dissoziationskonstante einer Säure beim Übergang in den kolloiden Zustand steht nicht vereinzelt da.

Eine analoge Erscheinung wurde früher[1]) bei Schwefelwasserstoff, der an den Kolloidteilchen von Arsentrisulfid adsorbiert ist, beobachtet. Leitfähigkeitsmessungen ergaben für die erste und zweite Dissoziationskonstante des adsorbierten (oder komplex gebundenen) Schwefelwasserstoffs die Schätzungswerte $k_1 \simeq 10^{-2}$, $k_2 \simeq 10^{-7}$. Wir ersehen daraus, dass die Dissoziationskonstanten des H_2S in diesem Falle viel höher sind als bei echt gelöstem H_2S: $k_1 = 5$ bis $9 \cdot 10^{-8}$ [2]), $k_2 = 10^{-14}$. Die Messungen an As_2S_3-Solen ergaben bisher keine genauen Resultate, da die Verdünnungsmethode, wahrscheinlich aus gleichen Gründen wie bei den Kieselsäuresolen, unanwendbar ist, während potentiometrische Bestimmungen mit der Wasserstoff- und der Chinhydronelektrode unmöglich sind[3]).

An Mastixsolen[4]) mit der Dissoziationskonstante $k = 2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ kann man die Erhöhung der Konstante für die kolloide Form nur vermuten, da sie für die echt gelösten Säuren nicht bekannt ist. Die verschiedenen Mastixsäuren (der Reihe der Abietinsäure) sollen äusserst schwache Säuren darstellen.

An Kieselsäuresolen gelang es zum erstenmal die Erhöhung der Konstanten beim Übergang in die kolloide Form unzweifelhaft nachzuweisen: für die echt gelöste H_2SiO_3 wurde unlängst von Hägg[5]) und kryoskopisch verfolgt, und daraus die oben angeführten niedrigen Werte der Konstanten gewonnen.

---

1) A. J. Rabinowitsch, Z. physikal. Chem. **116**, 97. 1925. 2) Landolt-Börnsteins Physikalisch-Chemische Tabellen. 5. Aufl. S. 1121. 1923. 3) A. J. Rabinowitsch und W. A. Dorfmann, Z. physikal. Chem. **131**, 313. 1928. 4) A. J. Rabinowitsch und R. Burstein, Biochem. Ztschr. **182**, 110. 1927. 5) Hägg, loc. cit.

$k_1 = 10^{-9}$, $k_2 \cong 10^{-13}$, für die kolloide Form wurde von uns (siehe oben) $k_1 \geqq 2 \cdot 10^{-4}$ gefunden.

Schon vor HÄGG war es bekannt, dass die Kieselsäure schwächer als Kohlensäure ist. Daraus könnte man schliessen, dass die Konstante von H_2SiO_3 kleiner sein muss als $3 \cdot 10^{-7}$. Man konnte dies aber nicht gewiss sagen, da der für die Kohlensäure angeführte Wert nur eine scheinbare Konstante darstellt. Die wahre Dissoziationskonstante soll nach THIEL und STROHECKER[1]) viel höher, von der Grössenordnung $5 \cdot 10^{-4}$ sein. Dies stimmt mit ihrer chemischen Natur als Oxyameisensäure überein. Es wäre möglich, dass bei der Verdrängung von Kieselsäure durch Kohlensäure nicht die scheinbaren, sondern die wahren Dissoziationskonstanten eine Rolle spielen.

In diesem Falle könnte man über die Konstante von H_2SiO_3 nur sagen, dass sie kleiner ist als $5 \cdot 10^{-4}$, und es könnte nicht sicher behauptet werden, dass sie beim Übergang in die kolloide Form wächst.

Dies kann aber nach dem Erscheinen der Arbeit von HÄGG mit voller Sicherheit behauptet werden. Der genannte Forscher hat die Hydrolyse von Natriumsilicaten bei der Verdünnung potentiometrisch

Man könnte hier den Einwand machen, dass die von HÄGG gefundenen Werte keine wahren, sondern scheinbare Dissoziationskonstanten der Kieselsäure darstellen. Dies kann, wie der Autor selbst anerkennt, dann stattfinden, wenn bei der Hydrolyse ein Teil H_2SiO_3 in kolloidaler Form ausgeschieden wird, und die Konzentration von H_2SiO_3 in der Gleichung:

$$\frac{[H^+] \cdot [HSiO_3^-]}{[H_2SiO_3]} = k_1$$

nicht der gesamten Konzentration der Kieselsäure, sondern nur dem echt gelösten Anteil entspricht. Der Autor hält aber diese Vermutung für unwahrscheinlich, da die Kolloidbildung in messbarem Masse nur in solchen Silicaten vorkommt, wo auf 1 Mol Na_2O mehr als 2 Mole SiO_2 vorhanden sind.

Nehmen wir an, dass HÄGG nur scheinbare Werte der Dissoziationskonstanten finden konnte[2]), so kommen wir zum Schluss, dass in der kolloiden Form wahre oder nahezu wahre Dissoziationskonstanten gemessen werden können.

---

[1]) A. THIEL und R. STROHECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 945. 1914. Siehe auch R. STROHECKER, Z. f. Unters. d. Nähr- u. Genussm. 31, 121. 1916. [2]) V. R. MAIN (Journ. Phys. Chem. 30, 535. 1926) scheint diese Vermutung viskosimetrisch bestätigt zu haben.

Die Erhöhung der Dissoziationskonstanten kann von den beiden eingangs erwähnten Standpunkten aus gedeutet werden.

Nehmen wir an, gemäss den Ansichten von Duclaux, Pauli u. a., dass die elektrolytisch dissoziierte Kieselsäure mit dem Kern des Kolloidteilchens durch Kräfte verbunden ist, welche den in komplexen Verbindungen wirkenden analog sind, so ist die gefundene Tatsache leicht verständlich. Nach dieser Ansicht haben wir nicht mit den Molekülen der gewöhnlichen (meta-) Kieselsäure zu tun, sondern mit den Teilchen einer komplexen Polykieselsäure, die sich von der gewöhnlichen in vielen Eigenschaften, unter anderem in der Grösse der Dissoziationskonstanten, unterscheidet.

Leider erlaubt diese Betrachtungsweise noch keine quantitative Schlüsse.

Vom Standpunkt der Ionenadsorption aus müssten wir uns vorstellen, dass die Moleküle der meta-Kieselsäure durch Adsorptionskräfte mit dem Kern der Kolloidteilchen verbunden sind. Offenbar wird diese Bindung einen Teil des (elektrostatischen) Kraftfeldes des Säuremoleküls beanspruchen, den Zusammenhang zwischen dem adsorbierten Anion und dem Wasserstoffion der Säure lockern, und die Abdissoziation des letzteren erleichtern. Dies muss die Grösse der Dissoziationskonstante beeinflussen, die das Gleichgewicht dieses Prozesses bestimmt.

Könnte man den genauen Wert der Konstanten für die echt gelöste Kieselsäure finden, so wäre es möglich, durch Vergleich mit unseren Konstanten der kolloiden Kieselsäure die Schwächung der Bindung zwischen den beiden Säureionen zu finden, die durch die Adsorption verursacht wird, und umgekehrt, die Arbeit der Adsorptionskräfte zu bestimmen.

Weiter könnte man auf diesem Wege der Berechnung der Kräfte die zwischen den Komponenten der Komplexverbindungen tätig sind, näher treten und etwa die Aktivation bei der Adsorption schätzen.

Es wurde in § 6 gezeigt, dass bei der Verdünnung der SiO_2-Sole die Anzahl freier Wasserstoffionen, auf die ursprüngliche Menge der SiO_2-Teilchen bezogen, stark anwächst und die Gesamtmenge der Wasserstoffionen, die durch potentiometrische Laugentitration bestimmt wird, überschreitet.

Der Umstand, dass diese Erscheinung bei der Laugentitration nicht vorkommt, zeigt, dass sie nicht in der äusseren ionogenen Hülle der Kolloidteilchen stattfindet, sondern im Innern der Teilchen. Wir

haben dies als Hydratation des Kerns der Kolloidteilchen gedeutet, die als Resultat ihrer Dispergierung bei der Verdünnung des Sols eintritt. Dass dies keine reine Ionenreaktion ist, wird dadurch bewiesen, dass die Reaktion zeitlich verläuft, und das Gleichgewicht sich erst nach mehreren Stunden einstellt.

Der Effekt ist so gross, dass, beginnend von einer gewissen Verdünnung, die kolloide Lösung sich wie eine Pufferlösung verhält: ihr p_H bleibt bei der Verdünnung konstant (siehe Tabelle 5). Es dringt sich die Frage auf, wie weit diese Erscheinung fortschreiten kann. Ihre natürliche Grenze wird dann erreicht, wenn das letzte SiO_2-Molekül in die hydratierte Form (z. B. H_2SiO_3) übergegangen ist. Es ist wohl möglich, dass bei der entsprechenden Verdünnung die kolloide Lösung in eine echte Lösung übergeht.

Jedenfalls haben wir in dem untersuchten Gebiete, das aus experimentellen Gründen beschränkt war, keinen Übergang zu diesem Stadium bemerken können.

Die beschriebene Erscheinung ist der Hydrolyse der Salze schwacher Basen in wässeriger Lösung ähnlich. Der Unterschied zwischen dem echt gelösten und dem kolloidalen Elektrolyt besteht darin, dass im letzteren Falle die Hydrolyse der Säure stattfindet, was offenbar in echter Lösung unmöglich ist. Im Kolloid ist dies möglich, weil ausser den bereitstehenden Säuremolekülen, die mit Lauge titriert werden können, im Innern der Teilchen ein Vorrat (z. B. an Kieselsäure) vorliegt, die bei der Verdünnung des Sols hydratiert wird und neue dissoziationsfähige Säuremoleküle nachliefert.

8. Zusammenfassung.

1. Nach der Methode von Graham wurden SiO_2-Sole hergestellt, der Dialyse und Elektrodialyse unterworfen und bis 0·25 bis 0·53% SiO_2 eingeengt. Die erhaltenen reinen SiO_2-Sole besassen einen hohen Säuregrad (bis $p_H = 3{\cdot}23$).

2. Die konduktometrische Laugentitration dieser Sole ergab Kurven mit einem scharfen Minimum, das die Gesamtmenge der H-Ionen $h_{t\varkappa}$ zu bestimmen und sie mit der Konzentration der freien H-Ionen $h_\varkappa$ zu vergleichen erlaubte.

3. Die potentiometrische Titration der SiO_2-Sole mit Lauge ergibt typische Titrationskurven mittelstarker Säuren. Die Lage des Wendepunktes ergibt die Gesamtmenge der H-Ionen (pro Liter) h_{tp}, das p_H des Sols — die Konzentration der freien H-Ionen h_p.

4. Die $h_{t\varkappa}$- und h_{tp}-Werte fallen genau zusammen, bei $h_\varkappa$ und h_p ist die Übereinstimmung etwas weniger genau, immerhin genügend.

5. Die aus der Form der potentiometrischen Titrationskurve bestimmte Dissoziationskonstante der kolloiden Kieselsäure ($k_1 \cong 2 \cdot 10^{-4}$) ist viel höher als die der echt gelösten ($k_1 \cong 10^{-9}$). Dies bestätigt die früher gefundene analoge Erscheinung an As_2S_3- und Mastix-Solen.

6. Es wurde versucht, die Erhöhung der Dissoziationskonstante der Säuren beim Übergang in die kolloide Form dadurch zu erklären, dass die Bindung zwischen dem H-Ion und dem Säureanion durch Adsorptionskräfte geschwächt wird, welche das adsorbierte Säuremolekül (-Anion) mit dem Kolloidteilchen verbindet.

7. Bei der Verdünnung der SiO_2-Sole wurde eine starke Neubildung von H-Ionen gefunden, was dem Sol die Eigenschaften einer Pufferlösung verleiht. Die Zahl der freien H-Ionen — auf das unverdünnte Sol umgerechnet — wird dabei grösser, als die Gesamtmenge der H-Ionen in diesem Sol (h_{tp} oder $h_{t\varkappa}$).

8. Diese zeitlich verlaufende Erscheinung wurde durch die Hydratation der inneren SiO_2-Moleküle der Kolloidteilchen gedeutet („Hydrolyse" der kolloiden Säure).

9. An Hand dieser Erscheinung und der Erhöhung der Dissoziationskonstanten wurde der Unterschied zwischen dem echt gelösten und dem kolloiden Elektrolyt gezeigt.

Moskau, Karpow-Institut für Chemie. Kolloidchemisches Laboratorium.

Über die Konstitution der Säuren und Salze sowie deren chemische Veränderungen durch Lösungsmittel.

Von

A. Hantzsch.

(Eingegangen am 5. 5. 28.)

Da meine mehrjährigen Untersuchungen über Säuren und Salze zu einem gewissen Abschlusse gelangt sind, gebe ich hiermit, auch zum besseren Verständnis der in der nachfolgenden Arbeit durch Molekularrefraktionen nachgewiesenen Veränderungen, in gedrängter Form eine Zusammenfassung der wichtigsten bisher gewonnenen Resultate, wonach — um das wesentlichste allgemeine Ergebnis vorwegzunehmen — diese Veränderungen sich rein chemisch einfacher erklären und formulieren lassen als durch die Annahme physikalischer Zustandsveränderungen. Letztere sollen natürlich nicht geleugnet werden, sind aber nur als sekundäre Veränderungen infolge der primären chemischen Veränderungen aufzufassen.

Den Ausgangspunkt für diese chemischen Theorien bildeten teils meine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe farbiger Salze und Säuren, teils die Arbeiten von K. Schaefer über die Ultraviolettabsorption der Salpetersäure und ihrer Derivate. Durch Extinktionsmessungen wurde an Salzen wie $[MnO_4]K$, $[CrO_4]K_2$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Fe(CN)_6]K_4$, und auch an Säuren wie MnO_4H und Basen wie $[Cu(NH_3)_4]\ (OH)_2$ optische Konstanz unabhängig von grossen Verschiedenheiten des Dissoziationsgrades nachgewiesen, solange die farbigen komplexen Kationen und Anionen unverändert bleiben, oder sich höchstens, gleich den meisten Nichtelektrolyten, durch Solvatbildung in verschiedenen Lösungsmitteln ein wenig verändern, wie z. B. Chlorplatinsäure $[PtCl_6]H_2$ und ihre Salze sowie die neuerdings eingehend untersuchten Salze der Säure $[(NH_3)_2Cr(SCN)_4]H$. Hiernach ist also die Dissoziation ein optisch indifferenter Vorgang.

Sodann hat die optische Analyse der Salpetersäure, ihrer Salze und Ester die Grundlagen geliefert für die zunächst zu behandelnde

Konstitution der homogenen Säuren und ihre Veränderung durch Lösungsmittel.

Die Salpetersäure ist homogen und in indifferenten, nicht ionisierend wirkenden Lösungsmitteln wie Äther optisch sehr ähnlich ihren Estern $O_2N.OC_nH_{2n+1}$, aber völlig verschieden von ihren Alkalisalzen $[NO_3]Me$, also nicht nach A. Werner eine „echte" Säure mit ionogen gebundenem Wasserstoff $[NO_3]H$, sondern eine „Pseudosäure" mit Hydroxylwasserstoff $O_2N.OH$. Sie wird aber in wässriger Lösung mit steigender Verdünnung optisch immer ähnlicher ihren Salzen und schon bei mässiger Verdünnung mit ihnen identisch; sie ist dann anscheinend (wie anfangs auch angenommen wurde) in die echte Säure $[NO_3]H$ umgewandelt, tatsächlich aber durch Wasser, als ein dem Ammoniak ähnliches, nur viel schwächeres Basenanhydrid, in das dem Ammoniumsalz $[NO_3]$ $[H_4N]$ vergleichbare Hydroxoniumsalz $[NO_3]$ $[H_3O]$ übergegangen. Diese salzbildende Wirkung des Wassers ist dadurch bestätigt worden, dass das feste Monohydrat der stärksten Säure, der Perchlorsäure, tatsächlich als Hydroxoniumperchlorat $[ClO_4]H_3O$ ein dem Ammoniumperchlorat $[ClO_4]H_4N$ entsprechendes Krystallgitter besitzt. Aber auch die anderen starken Säuren erwiesen sich später im homogenen Zustande ebenso wie die Salpetersäure, nicht als heteropolare komplexe echte Säuren mit ionogen gebundenen Wasserstoffatomen nach A. Werner $[XO_2]H$, $[XO_3]H$, $[XO_4]H$, sondern als homöopolare Hydroxylverbindungen $OX.OH$, $O_2X.OH$, $O_3X.OH$, deren saure Wasserstoffatome also an ein einziges Sauerstoffatom fixiert sind. Hiernach existieren also freie H-Ionen überhaupt nicht, sondern nur Hydroxoniumionen. Alle monomolaren Säuren sind demnach als Pseudosäuren Nichtelektrolyte, erscheinen aber als „Pseudoelektrolyte", weil sie von Wasser anscheinend zu echten Säuren, tatsächlich aber mehr oder minder vollständig zu deren Hydroxoniumsalzen gelöst werden. Hieraus ergibt sich aber eine wichtige theoretische Definition und praktische Bestimmung ihrer verschiedenen Acidität oder Stärke. Dieselbe wird nicht physikalisch durch ihre verschiedenen Dissoziationskonstanten bestimmt, wie denn auch das Verdünnungsgesetz W. Ostwalds für die starken, in Wasser nahezu gleich stark dissoziierten Säuren versagt, sondern rein chemisch durch ihre verschieden starke Tendenz zur Salzbildung, und zwar, da die anscheinend einfachste Salzbildung durch Substitution

$$XH + Me \rightarrow XMe + H$$

wegen ihres heterogenen Systems schwer exakt gemessen werden kann, am einfachsten durch ihre additive Salzbildung mit Basenanhydriden (z. B. Aminen R_3N) und vor allem mit Wasser, also durch Bestimmung der Lage der Lösungsgleichgewichte

$$XH + R_3N \rightleftarrows X[HNR_3] \text{ und } XH + H_2O \rightleftarrows X(H_3O).$$

Danach sind die vorher unbekannten „Aciditätsgrade“ der stärksten Säuren qualitativ bestimmt worden. Erstens statisch durch eine Indikatormethode, nämlich durch Untersuchung des Gleichgewichts

$$C_6H_5N : N . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + HX \rightleftarrows [C_6H_5 . NH . N : C_6H_4 : N(CH_3)_2]X$$

Dimethylaminoazobenzol (gelb) Salz, rot, chinoid.

Zweitens kinetisch durch Messung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Diazoessigesters durch nicht dissoziierte Säuren, welche primär auch durch eine additive Salzbildung, nämlich von aliphatischen Diazoniumsalzen verursacht wird. Letztere zerfallen erst sekundär spontan, am einfachsten nach der folgenden Gleichung

$$XH + N_2CH.COOC_2H_5 \rightarrow X[N_2CH_2.COOC_2H_5] \rightarrow N_2 + XCH_2COO.C_2H_5.$$

Drittens durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch möglichst konzentrierte Säuren.

Hiernach sind die starken anorganischen Säuren nach sinkender Acidität folgendermassen anzuordnen:

$$ClO_3.OH > R.SO_2.OH > JH > BrH > ClH > NO_2.OH.$$

Für alle diese Säuren hat sich aber auch das nur mit der obigen chemischen Theorie erklärliche, aber mit der Dissoziationstheorie unvereinbare wichtige Resultat ergeben: die nicht ionisierten starken Säuren wirken am stärksten, wegen ihrer grossen Tendenz zur Salzbildung; dagegen wirken ihre in wässrigen Lösungen vorhandenen Ionen, die meist auch jetzt noch als deren aktivste Komponenten angesehen werden, deshalb am schwächsten, weil sie darin schon als (allerdings sehr instabile) Hydroxoniumsalze gelöst sind. Dass diese Verhältnisse bei den schwachen Säuren anders liegen, und warum das so ist, wird später erörtert werden.

Alle Säuren werden in wässriger Lösung schliesslich vollständig salzähnlich — und zwar in um so grösserer Verdünnung, je schwächer sie sind. Diese eigentümliche „Massenwirkung“ des Wassers ist aber auch nur chemisch zu erklären:

Wie die Anionen der sehr schwachen Kieselsäure durch weitere Addition von Säureanhydrid-Molekülen SiO_2 als Polysilicat-Ionen stärker negativ werden, so wird das aus Wasser und dem Wasserstoff

der Säuren entstandene, sehr schwach positive „Kation aus Wasser", das Hydroxonium durch weitere Anlagerung von Wasser zu stärker positiven „Polyhydroxonium-Kationen". So bilden von den oben angeführten Säuren, die nach der Dissoziationstheorie fast gleich stark (dissoziiert) sind, nur die Perchlorsäure und wahrscheinlich einige der stärksten Sulfonsäuren wie $CCl_3.SO_2OH$ schon durch 1 Mol Wasser feste Hydroxoniumsalze; dagegen wird deren schwächste (nach der Dissoziationstheorie anscheinend stärkste) Säure, die Salpetersäure erst durch etwa 90 Mol Wasser vollständig in die nur in Lösung existierenden Polyhydroxoniumnitrate $NO_3[H_3O.(H_2O)n]$ verwandelt. Auch diese Eigentümlichkeit, die das Hydroxonium von Ammonium unterscheidet, ist chemisch zu erklären. Die starke Assoziation des flüssigen Wassers, das erst bei höherer Temperatur monomolar wird, im Gegensatz zu der sehr schwachen, schon bei — 34° nicht mehr beständigen Assoziation des flüssigen Ammoniaks, vererbt sich auch auf das aus Wasser durch Säure gebildete einfache Hydroxoniumkation, und erklärt so die Existenz von positiveren Polyhydroxonium-Kationen, die, wie später gezeigt werden wird, in Form der Hydrate gewisser starker Säuren wie $C_{10}H_{11}.SO_3H$, $2H_2O$ und $C_6H_5.N_2.C_6H_4.SO_3H$, $3H_2O$ usw. bisweilen auch im festen Zustande existieren.

Dass die einfachsten organischen Derivate des Wassers, die Alkohole und Äther ähnlich wie Wasser, aber als schwächere Basenanhydride nur noch mit den stärksten Säuren alkylierte Hydroxoniumsalze zu bilden vermögen, deshalb aber auch zur Unterscheidung ihres Aciditätsgrades dienen können, zeigt sich, um nur ein Beispiel anzuführen, daran, dass HBr in Äther das Licht wesentlich anders absorbiert als im homogenen Zustande, nämlich ebenso wie in Wasser und wie die Alkalibromide in wässriger Lösung, also in Äther als Diäthyloxoniumsalz $Br[HO(C_2H_5)_2]$ gelöst ist, während Salpetersäure umgekehrt in Äther wie ihre Ester absorbiert, also nur als Pseudosäureätherat $O_2N.OH \cdots O(C_2H_5)_2$ gelöst ist; Salpetersäure ist also auch hiernach sehr viel schwächer ist als BrH, obgleich sie wegen ihrer Leitfähigkeit die stärkste Säure in wässriger Lösung sein sollte. Auch diese Tatsachen sind chemisch zu erklären und auf zwei Ursachen zurückzuführen. Erstens darauf, dass der ungesättigte Wasserstoff des Hydroxoniums H_3O an sich positiver ist als die gesättigten Alkyle der alkylierten Hydroxoniumsalze, und zweitens darauf, dass (aus demselben Grunde) Wasser am stärksten, die Alkohole weniger und die Äther gar nicht assoziiert sind. Denn hiernach können die Monalkylhydro-

xoniumionen durch Addition von Alkohol nur wenig stärker werden, und die Dialkylhydroxoniumsalze $X[HO.(C_2H_5)_2]$ Äther überhaupt nicht addieren, also nicht positiver werden. So bildet die Salpetersäure nur ein (auch isoliertes) Monoätherat, während ihr Monohydrat durch Wasser in Polyhydroxonium-Nitrate übergeht.

Die Konstitution der **homogenen flüssigen Sauerstoffsäuren** ist auch ähnlich der des flüssigen Wassers. Gleich dieser ihrer Muttersubstanz sind sie als Hydroxylverbindungen bekanntlich assoziiert, und zwar, wie nachgewiesen worden ist, vermittels der ungesättigten Sauerstoff- und Wasserstoffatome des Hydroxyls. Und wie im assoziierten Wasser spurenweise H-Ionen und OH-Ionen vorhanden sind, oder richtiger, wie dimolar assoziiertes Wasser durch Verschiebung eines H-Atoms etwas ionisiertes Hydroxoniumhydrat bildet:

$$H-O\begin{smallmatrix}H\\ \\ H\end{smallmatrix}O-H \rightleftarrows HO\left(H-O\begin{smallmatrix}H\\ \\ H\end{smallmatrix}\right)$$

so isomerisieren sich auch assoziierte starke Sauerstoffsäuren, wie wieder an der Salpetersäure am deutlichsten nachgewiesen worden ist, partiell durch eine analoge „Disproportionierung" zu heteropolaren salzartigen Elektrolyten, wonach also die dimolar assoziierte Salpetersäure partiell in „Nitroniumnitrat" übergeht und folgendes Gleichgewicht bildet:

$$NO_2-O\begin{smallmatrix}H\\ \\ H\end{smallmatrix}O-NO_2 \rightleftarrows [NO_3]'\begin{bmatrix}HO\\ HO\end{bmatrix}NO\Big]^{\cdot}$$

Dieses Nitroniumnitrat ist in der unveränderten Säure ebenso dissoziiert wie das Hydroxonium-Hydrat in Wasser; so erklärt sich chemisch, dass die homogene Salpetersäure ein relativ guter Elektrolyt ist.

Ebenso erklärt sich aber auch die anscheinende optische Anomalie der Salpetersäure, dass sie merklich anders, und zwar schwächer absorbiert als ihre Ester, durch ihren Gehalt an Nitroniumnitrat, da sie in schwefelsaurer Lösung, wie ich durch optische Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen nachgewiesen habe, als nur schwach absorbierendes, dissoziiertes Nitroniumsulfat enthalten ist. Auch ist nicht nur ein von der Perchlorsäure als stärksten Säure gebildetes, festes Nitroniumperchlorat $[ClO_4]'\left[\begin{smallmatrix}HO\\ HO\end{smallmatrix}NO\right]^{\cdot}$ isoliert, sondern auch, wie demnächst veröffentlicht werden wird, die Salznatur dieser Additionsverbindung dadurch bewiesen worden, dass sie in Lösung von

Nitromethan als normaler Elektrolyt enthalten ist und dass bei dessen Elektrolyse die Salpetersäure als Kation tatsächlich zur Kathode wandert.

Zusammenfassung.

Homogene flüssige Sauerstoffsäuren sind „pseudohomogene" Stoffe; sie bestehen überwiegend aus nicht leitenden homöopolaren Hydroxylverbindungen, die mehr oder minder stark assoziiert sind. Untergeordnet enthalten sie durch intramolare Umlagerung gebildete und dissoziierte „Acidiumsalze", deren Konzentration annähernd durch die Grösse ihres Leitvermögens geschätzt werden kann.

Für die Veränderungen der Säuren durch Übergang in wässrige Lösung gilt folgendes:

Solange gemäss der rein physikalischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation das Wasser nur als chemisch passives Lösungsmittel angesehen wurde, und solange noch $H^{\cdot}$-Ionen in wässriger Lösung angenommen werden und damit natürlich auch die Existenz „freier" Säuren in wässriger Lösung angenommen wird, die danach in Säureionen und Wasserstoffionen zerfallen sollen, solange hat man auch esterartig konstituierte Pseudosäuren und salzartig konstituierte echte Säuren sowie „Gleichgewichtssäuren" annehmen müssen. Da aber alle der Untersuchung zugänglichen Säuren sich ausschliesslich als Pseudosäuren ($XO_2.OH$) erwiesen haben, und „freie" (homogene) echte Säuren fast sicher nicht existieren, so ist diese Einteilung der Säuren in zwei verschiedene Klassen gegenstandslos geworden. Denn die Bezeichnung „echte" Säuren muss mit den ihnen bisher zuerteilten Komplexformeln ($[XO_3]H$) deshalb verschwinden, weil statt deren nur ihre Oxoniumsalze ($[XO_3]'H_3O$) existieren, und die Bezeichnung „Pseudosäuren" würde deshalb irreführend wirken, weil sie zur Annahme der Existenz echter Säuren verleitet. Man wird also alle, auch die bisherigen „Pseudosäuren", wieder schlechthin „Säuren" nennen und folgendermassen definieren: Alle Sauerstoffsäuren sind Hydroxylverbindungen negativer Atome oder Atomkomplexe, deren Hydroxylwasserstoff durch positivere Metalle unter Bildung von echten Salzen substituiert werden kann, der aber auch ungesättigte Stoffe, wie Ammoniak und Amine, sowie — was theoretisch am wichstigsten ist — sogar anscheinend neutrale Sauerstoffverbindungen und „Lösungsmittel" wie Wasser (bei den stärksten Säuren auch Alkohol und Äther) addieren und so Ammonium- und Oxonium-Salze bilden kann. Elektrochemisch kann man noch einfacher definieren: Alle homogenen

Säuren (Halogenwasserstoffe, Sauerstoffsäuren und Thiosäuren) sind in monomolarem Zustande Nichtelektrolyte, haben aber eine symbat ihrer ‚Stärke' wachsende Tendenz zur Bildung von Salzen, also von Elektrolyten; und zwar erstens durch Substitution von Wasserstoff unter Bildung von Metallsalzen; zweitens durch Addition ungesättigter Verbindungen (wie Ammoniak, Wasser, Alkohol und Äther) an den Wasserstoff unter Bildung von Oniumsalzen.

Konstitution der Salze und ihre Veränderungen durch Lösungsmittel.

Im Unterschied zu den Säuren, die keinen ionogen gebundenen Wasserstoff enthalten, also als sogenannte „echte Säuren" nicht existieren, sind von Salzen[1]) zu unterscheiden:

1. Echte Salze mit ionogener Bindung, die eigentlich auch als Komplexsalze zu formulieren wären, z. B. als $[NO_3]$ $[K]$ und $[Cl]$ $[Na]$.

2. Pseudosalze, mit nicht ionogener Bindung, die als homöopolare Stoffe den Estern vergleichbar sind. Zu ihnen gehören alle Salze der zahlreichen Metalle, die in der Ionisierungs-Spannungsreihe hinter dem Wasserstoff stehen, also der Schwermetalle. Je nach der Natur der Metalle und der mit ihnen verbundenen Halogene oder Säureradikale sind sie aber gegenüber Wasser von sehr verschiedener Stabilität. Einige Schwermetallsalze der Dithiocarbonsäuren sind so beständig, dass sie mit Wasserdampf unzersetzt überdestillieren und auch durch ihre Löslichkeit in organischen Medien so an die Ester erinnern, dass sie geradezu Metallester genannt werden könnten. Ähnlich stabil sind bekanntlich die Mercurihaloide, während die Kupfer- und Kobalthaloide durch Anlagerung von Wasser unter starker Veränderung ihrer Farbe, zuerst noch Pseudosalzhydrate, z. B. $[(H_2O)_2CoCl_2]$, bilden, dann aber durch Einlagerung von Wasser in echte Salze, z. B. $[Co(OH_2)_6]Cl_2$, übergehen, die schliesslich in wässriger Lösung Aquokationen erzeugen. Derartig instabile Pseudosalze konnten, namentlich wenn sie farblos bzw. auch im Ultraviolett durchlässig sind, wie z. B. $MgCl_2$ und $ZnCl_2$ sind, bisher nicht sicher als solche von echten Salzen unterschieden werden. Diese noch offenen Fragen werden ebenso wie die mit der Absorptionsmethode nicht exakt zu verfolgende Salzbildung farbloser Säuren in wässriger Lösung in der nun folgenden Arbeit behandelt werden.

[1]) Z. anorgan. Chem. **160**, 5. 1927.

Über die chemische Veränderung von Säuren und Salzen in Lösung auf Grund refraktometrischer Daten[1].

Von

A. Hantzsch und F. Dürigen.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 5. 28.)

Die Veränderlichkeit der Molekularrefraktionen von Säuren und Salzen in wässrigen und verschiedenen nichtwässrigen Lösungen, die bisher physikochemisch wenig befriedigend erklärt werden konnte, lässt sich chemisch auf zwei einfache Vorgänge zurückführen. Der erste, primäre Vorgang ist die additive Salzbildung von Säuren und instabilen Pseudosalzen mit Wasser, wobei die Säuren als „Pseudosäuren" in Hydroxoniumsalze und die ihnen ähnlichen Pseudosalze in echte (Aquo-)Salze übergehen. Durch Verwandlung dieser homöopolaren Nichtelektrolyte in heteropolare Elektrolyte steigen die Molekularrefraktionen. Der zweite, sekundäre Vorgang ist die „physikalische" Hydratation dieser Salze, durch welchen die Molekularrefraktionen sinken. Von den echten (heteropolaren) Salzen sind fast alle Alkali- und Ammoniumsalze refraktometrisch konstant, weil sie schon in konzentriertesten Lösungen total hydratisiert sind. Die Molekularrefraktion der übrigen echten (Erdalkali)Salze sinkt wegen ihrer langsameren Hydratation. Refraktometrische Anomalien konzentrierter Lösungen starker Säuren sind auf die in ihnen enthaltenen „Acidiumsalze" zurückzuführen. Da die Acidität der starken Säuren nur durch ihre Tendenz zur Salzbildung gemessen werden kann, konnte deren Stärke auch refraktometrisch qualitativ bestimmt werden.

Zur Erforschung des Zustandes von Elektrolyten in wässrigen oder nicht wässrigen Lösungen werden seit langem bekanntlich auch die Messungen der Molekularrefraktion herangezogen. Bisher hat man jedoch nur versucht, diese Versuchsergebnisse mit Hilfe physikalisch-chemischer Theorien über die Dissoziation, Assoziation, Elektrostriktion, Deformation usw. zu erklären. In der vorliegenden Arbeit wird der oft merkwürdige und sehr beachtenswerte Verlauf der Molekularrefraktion in wässrigen und zum Teil alkoholischen Lösungen bei wach-

[1]) Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus der noch nicht veröffentlichten Dissertation von F. Dürigen, Leipzig.

sender Verdünnung auf elementare chemische Ursachen zurückgeführt und auf Grund der bereits veröffentlichten Arbeiten von A. HANTZSCH[1]) über die Natur der Lösungen von Säuren und Salzen erklärt.

Als Einleitung seien einige historische allgemeine Bemerkungen über die Belange der Molekularrefraktion angeführt.

Der ursprünglichen Berechnung des Lichtbrechungsvermögens fester Stoffe aus dem Brechungsvermögen ihrer Lösungen wurde bekanntlich die Superposition der Einzelrefraktionen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff zugrunde gelegt. Hiernach wäre bei fortlaufender Verdünnung nach Subtraktion der spezifischen Refraktion des Lösungsmittels von der Lösung stets dieselbe spezifische Refraktion für den gelösten Stoff zu erwarten. Bekanntlich hat sich diese Regel nicht bestätigt. So ergaben die wässrigen Lösungen von Salzen vielfach höhere Werte als die festen Substanzen; ausserdem erwies sich die Refraktion der gelösten Stoffe abhängig von der Verdünnung und auch vom Lösungsmittel. Bereits GLADSTONE[2]) stellt fest, dass in wässrigen Lösungen der Halogenwasserstoffsäuren, Haloidsalze usw. wesentliche Änderungen der Konstitution durch den Lösungsakt eintreten, während aus Lösungen in chemisch inaktiven Solventien Molekularrefraktion und Dispersion noch sicher ermittelt werden können. Wi. OSTWALD[3]) erblickt die Ursache der anomalen Refraktionen in der elektrolytischen Dissoziation, zumal für das Wasserstoffion nach LE BLANC[4]) anfänglich ein höheres Refraktionsäquivalent anzunehmen war als für das Wasserstoffatom. Demgegenüber vermag nach NASINI und COSTA[5]) die Theorie der elektrolytischen Dissoziation das Verhalten der Refraktionen nicht zu erklären. Zu ähnlichen Schlüssen gelangen auch LE BLANC und ROHLAND[6]) bei der Prüfung neuen experimentellen Materials, insbesondere bei der refraktometrischen Untersuchung von Quecksilberchlorid, Cadmium- und Kaliumjodid in Wasser, Aceton und Alkohol. BRÜHL[7]), welcher den Einfluss vieler Lösungsmittel an Nichtelektrolyten untersuchte, betrachtet nicht ausschliesslich die optische Individualität des Solvens als massgebenden

---

[1]) A. HANTZSCH, Z. Elektrochem. **24**, 201. 1918; **29**, 221. 1923; **30**, 194 u. 397. 1924; **31**, 167 u. 455. 1925; Ber. **52**, 1544. 1919; **58**, 612 u. 941. 1925; **59**, 1096. 1927; **60**, 1933. 1927. [2]) GLADSTONE, Z. physikal. Chem. **7**, 396. 1891. [3]) W. OSTWALD, Z. physikal. Chem. **7**, 236 u. 418. 1891. [4]) LE BLANC, Z. physikal. Chem. **4**, 558. 1889. [5]) NASINI und COSTA, Gazz. chim. Ital. **21**, I, 554. 1891. [6]) LE BLANC und ROHLAND, Z. physikal. Chem. **19**, 261. 1896. [7]) BRÜHL, Z. physikal. Chem. **21**, 385. 1896.

Faktor und erwägt den Einfluss anderer physikalischer oder chemischer Eigenschaften der Lösungsmittel, z. B. von Assoziationskräften. Nach RUDOLPHI[1]) kann der Verlauf des Brechungsvermögens jedoch weder durch die dissoziierende noch durch die assoziierende Kraft des Lösungsmittels erklärt werden, wogegen ZOPPELLARI[2]) glaubt, die Berücksichtigung von Assoziationskräften entbehren zu können, da er keine Übereinstimmung zwischen refraktometrischen und kryoskopischen Messungen fand. Auch HALLWACHS[3]) kommt zu dem Ergebnis, dass „die im Gange des elektrolytischen Leitvermögens ihren deutlichsten Ausdruck findenden konstitutiven Einflüsse (Dissoziation) auf das Brechungsvermögen keinen erkennbaren Einfluss ausüben“. In Übereinstimmung hierzu konstatiert DIJKEN[4]) die Konstanz der Molekularrefraktion bei ganz verschiedenen Dissoziationsgraden. Ebensowenig sprechen die Messungen von ZECCHINI[5]) für OSTWALDS Anschauung. Gleichwohl sehen BRÜHL und SCHRÖDER[6]) das spektrochemische Verhalten in späteren Arbeiten „im Einklang mit dem Ionisationsvermögen“.

P. WALDEN[7]) gebührt das Verdienst, diese Widersprüche vielfach befriedigend geklärt zu haben. Nach seinen Untersuchungen von Tetraalkylammoniumjodiden in verschiedenen Lösungsmitteln ist die Diskrepanz zwischen Molekularrefraktion und Dissoziationsgrad besonders offensichtlich, da gerade Solventien mit der geringsten dissoziierenden Kraft den höchsten Wert für die Molekularrefraktion aufweisen. Auch mit der Elektrostriktion ist nach ihm ein einfacher Zusammenhang nicht erkennbar.

Diese Unabhängigkeit der Äquivalent- und Molarrefraktion von der Dissoziation wurde späterhin von CHÉNEVEAU[8]) an umfangreichem Material bestätigt. In neuester Zeit spricht sich auch I. A. WASASTJERNA[9]) gegen eine direkte Einwirkung der Dissoziation aus.

Da man, wie aus dem bisherigen hervorgeht, mittels der LORENTZ-LORENZschen Formel das Verhalten der Molekularrefraktion mit

---

[1]) RUDOLPHI, Z. physikal. Chem. **37**, 426. 1901. [2]) ZOPPELLARI, Gazz. chim. Ital. **35**, I, 355. 1907. [3]) HALLWACHS, WIED. Ann. Phys. **53**, I. 1894; **47**, 380. 1892; **50**, 577. 1893; **55**, 282. 1895. [4]) DIJKEN, Z. physikal. Chem. **24**, 81. 1897. [5]) ZECCHINI, Gazz. chim. Ital. **35**, II, 65. 1905. [6]) BRÜHL und SCHRÖDER, Z. physikal. Chem. **50**, 1, 20, 23. 1905. [7]) P. WALDEN, Z. physikal. Chem. **59**, 386. 1907; **60**, 97. 1908. [8]) CHÉNEVEAU, Ann. chim. Phys. **12**, 8. Serie, 378. 1907. [9]) I. A. WASASTJERNA, Z. physikal. Chem. **101**, 207. 1922; Act. scient. Fenn. **50**, 61.

der ARRHENIUSschen Theorie nicht in Einklang bringen konnte, hat F. SCHWERS[1]) den Quotienten aus Volumen- und Lichtbrechungskontraktion $\frac{C_v}{C_n} = A$[2]) untersucht. Ohne auf die gegenteiligen Untersuchungen von P. WALDEN überhaupt einzugehen, glaubt er durch die mit Hilfe seiner Relation gefundenen Resultate den Zusammenhang des Brechungsvermögens mit der Dissoziationstheorie erwiesen zu haben. Eine andere Berechnungsweise führte HEYDWEILLER[3]) ein, dadurch dass er mit dem auf 1 g-Äquivalent/Liter bezogenen prozentischen Unterschiede der Brechungsexponenten $\Delta_n = 100 \frac{n - n_0}{m \cdot n_0}$ (Natriumlicht) gegen die des Wassers von gleicher Temperatur rechnet. In späteren Arbeiten extrapoliert er[4]) die für verschiedene Konzentrationen gefundenen Brechungsindices und Dichten von Salzen auf unendliche Verdünnung und ermittelt daraus die zu unendlicher Verdünnung gehörigen Molarrefraktionen.

Das Wesentliche der neueren, mit den Fortschritten der modernen Atomtheorie um 1920 zur Geltung gelangenden Ansichten über die Natur der starken Elektrolyte [W. SUTHERLAND[5]), N. BJERRUM[6]), MILNER[7]), J. C. GOSH[8]) und P. HERTZ[9])] liegt bekanntlich in der Berücksichtigung der früher vernachlässigten sogenannten „interionischen Kräfte". Aus der Abhängigkeit dieser elektrischen Wechselwirkungen der Ionen aufeinander und der Ionen auf die Lösungsmittelmoleküle, von der Konzentration lassen sich sowohl die osmotischen, die Leitfähigkeits- und Aktivitätskoeffizienten einer Lösung berechnen, als auch die besonders in höheren Konzentrationen nach den Ansichten von ARRHENIUS, VAN'T HOFF und W. OSTWALD noch verbleibenden sogenannten „Anomalien der starken Elektrolyte" erklären. Bei der konsequenten Durchrechnung dieser elektrischen Einflüsse, um die sich in neuester Zeit besonders P. DEBYE und

---

[1]) F. SCHWERS, Z. physikal. Chem. **75**, 357, 365, 615, 621. 1911. [2]) Hierbei ist $C_n = \frac{n - n_v}{n}$ und $n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$ der berechnete theoretische Brechungsexponent.

[3]) HEYDWEILLER, Ann. Phys. (4), **30**, 873. 1909; (4), **37**, 739. 1912; (4), **41**, 499. 1913. [4]) HEYDWEILLER, Ann. Phys. **48**, 681. 1915; **49**, 653. 1916; Z. anorgan. Chem. **88**, 103. [5]) W. SUTHERLAND, Philos. Mag. **14**, 1. 1907. [6]) N. BJERRUM, Z. anorgan. Chem. **109**, 275. 1920. [7]) MILNER, Philos. Mag. **23**, 551. 1912; **25**, 742. 1913. [8]) P. HERTZ, Ann. Phys. **37**, 1. 1912. [9]) J. C. GOSH, Z. physikal. Chem. **98**, 211. 1921.

E. Hückel[1]) in grundlegenden Arbeiten verdient gemacht haben, spielt unter anderen auch die Deformierbarkeit der im Ion oder im Molekül vorhandenen elektrischen Ladungssymmetrien eine wichtige Rolle. Solche Deformationen der Elektronenanordnungen und Ionen in Molekülen, die sich vornehmlich auf die äussersten Elektronenzonen (Aussenhüllen) erstrecken, sind naturgemäss von optischen Effekten begleitet, die besonders in Änderungen der Refraktion und der Absorption zu erblicken sind. So hat K. Fajans[2]) das merkwürdige optische Verhalten vieler Stoffe zunächst qualitativ auf Grund der Deformationstheorie zu erklären versucht und glaubt auch das chemische Verhalten von Salzen und Säuren in wässrigen Lösungen auf Grund refraktometrischer Daten auf die Deformation von Ionen und Lösungsmittelmolekülen zurückgeführt zu haben. Während so die klassische Dissoziationstheorie keine erfolgreiche Behandlungsmöglichkeit der Molekularrefraktionen von Elektrolyten darbot, scheinen sich aus den Grundlagen der modernen Theorie doch derartige Beziehungen herleiten zu lassen.

Hier seien zunächst einige Bemerkungen über die quantitative Zerlegung der Molekularrefraktion eingeflochten. Die Frage, ob die Refraktion eines Moleküls aus den Moduln der Atome berechnet werden könne, war schon von den Begründern dieser rein additiven Auffassung, Dale und Gladstone, sowie Landolt bejaht worden und so hatte Brühl[3]) später versucht, die Atomrefraktionen für die wichtigsten Grundstoffe festzulegen. Schon hierbei sollten aber gewisse Elemente, so der Sauerstoff, die Halogene und vor allem der Stickstoff, je nach ihrer Bindungsart verschiedene Äquivalente besitzen. Derartige Anomalien traten bei späteren Untersuchungen noch komplizierter hervor und stellten die Möglichkeit einer quantitativen Zerlegung von Molekularrefraktionen überhaupt in Frage. Man fand zunächst für den Phosphor und Schwefel starke Abweichungen und schliesslich in der Spektrochemie des Stickstoffs unübersehbare Komplikationen. So hatte Brühl bereits 32 verschiedene optische Äquivalente für dieses Element errechnet, als K. v. Auwers und

---

[1]) P. Debye und E. Hückel, vgl. Ergebn. d. exakten Naturwiss. **3**, 275. 1924.
[2]) K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23**, 1. 1924 und C. A. Knorr, Ber. **59**, 249. 1926; Trans. Faraday Soc. **23**, 357, 375, 408. 1927; Z. physikal. Chem. **130**, 724. 1927; Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928. [3]) Brühl, Z. physikal. Chem. **7**, 159; **21**, 410; **25**, 577; **26**, 47; **58**, 513; **59**, 507; **79**, 1.

F. EISENLOHR[1]) selbst für homologe Reihen die Inkonstanz der Refraktionsäquivalente nachwiesen, und damit endgültig von der rein additiven zur schon lange vermuteten[2]) konstitutiven Auffassung der Molekularrefraktion übergingen. Selbstverständlich wurde damit nicht der praktische Wert der BRÜHLschen Atom-Inkremente für die chemische Konstitutionsbestimmung disqualifiziert; denn „sie sind auch in Zukunft sehr brauchbar, um stärkere Konstitutionsunterschiede mit ihrer Hilfe festzustellen". Jedoch ist für Untersuchungen des feineren strukturellen Baus der Moleküle das additive Gesetz nur mit Vorsicht anzuwenden, und bei der verwirrenden Mannigfaltigkeit der Spektrochemie des Stickstoffs empfiehlt v. AUWERS[3]) an Stelle der Refraktionsinkremente, unmittelbar die experimentell bestimmten Molekularrefraktionen zu verwenden.

Ebenso ist man nach den neueren physikalischen Anschauungen vom Bau der chemischen Verbindungen nicht berechtigt, die Molekularrefraktion in Atomrefraktionen zu zerlegen. Denn das optische Verhalten der Stoffe ist zweifellos ein Korrelat für die strukturellen Verhältnisse in den äusseren Elektronenbahnen. Die von der Gesamtheit der äusseren Elektronen der einzelnen Atome oder Ionen bzw. von den Zwischengebilden beanspruchten Räume lassen sich jedoch in nicht streng heteropolaren Stoffen nicht voneinander trennen, sondern überschneiden einander. K. FAJANS und C. A. KNORR[4]) bemerken deshalb mit Recht: „So ändert sich die Problemstellung der gesamten Refraktometrie, indem sich die Molekularrefraktion nicht mehr auf die einzelnen Atome, sondern auf bestimmte Elektronengruppen bezieht[5])." Nach der von LEWIS[6]) und LANGMUIR[7]) aufgestellten Theorie sind bei Atombindungen jedem Atom — ähnlich wie nach der Vorstellung von KOSSEL den Ionen — z. B. für die beiden kleinen Perioden acht Elektronen auf der äusseren Schale zuzuordnen. Bei einer einfachen homöopolaren Verbindung denkt man sich die

[1]) K. v. AUWERS und F. EISENLOHR, Z. physikal. Chem. **83**, 421, vgl. auch v. AUWERS, Ber. **46**, 495. [2]) K. v. AUWERS und F. EISENLOHR, vgl. Z. physikal. Chem. **75**, 585; **79**, 129; **83**, 379; Ber. **44**, 3188, 3679. [3]) K. v. AUWERS und WALTRAUT ERNST, Z. physikal. Chem. **122**, 217; **124**, 464. [4]) K. FAJANS und C. A. KNORR, Ber. **59**, 249. 1926. [5]) Vgl. dazu A. L. v. STEIGER, Ber. **54**, 1381. 1921. [6]) LEWIS, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 762. 1916; Proc. Nat. Acad. Sciences, Washington **2**, 586. 1916; Science **46**, 297. 1917; Amer. Chem. Soc. Monograph. Series, New York 1923; Valence and The Structure of Atoms and Molekules. [7]) LANGMUIR, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 868, 1543; **42**, 274; Science **54**, 59. 1921.

Achterschalen der zusammensetzenden Atome also nicht mehr weitgehend voneinander getrennt, sondern die Elektronen eines solchen „Oktetts“ in bestimmter Art mit denjenigen eines anderen Oktetts verknüpft (shared electrons), und zwar so, dass eine einfache Bindung immer durch zwei Elektronen besorgt wird. Den Einfluss dieser beiden, eine Bindung bewirkenden Elektronen, auf die Lichtbrechung berechnet man für die verschiedenen Fälle und erhält so die sogenannten Oktett-Refraktionen. FAJANS[1]) weist ausdrücklich auf die praktisch völlige Gleichwertigkeit dieser neuen Inkremente mit den bisherigen hin, betont ihre physikalische Bedeutung und erklärt eventuelle Beeinflussungen durch Deformationen, die die beteiligten Elektronensysteme erleiden. Bei den Sauerstoff- und Stickstoff-Oktetts ist ausser dieser Beeinflussung durch angelagerte Liganden nach dem STONERschen[2]) Schema noch die Ungleichwertigkeit der vier Elektronenpaare der Neonhülle zu berücksichtigen. Endgültige quantitative Beziehungen sind also auch mit den neuen Werten noch nicht zu erzielen, und für strukturchemisch verwickeltere Systeme, wie sie die heterozyklischen Körper darstellen, ist es zweckmässiger, bis auf weiteres nach dem von AUWERS vorgeschlagenen Vergleich die experimentell ermittelten Molekularrefraktionen untereinander zu vergleichen und aus diesen Werten Schlüsse zu ziehen.

Nach den BRÜHLschen Berechnungen für organische Stoffe versuchte man alsbald, seine Methoden auf anorganische Stoffe zu übertragen, und für Säuren, Basen und Salze zahlenmässig die Ionenrefraktionen zu ermitteln. TAMMANN[3]) fand für das Refraktionsäquivalent des Wasserstoffs bei Übergang in Ionenform einen Anstieg von 1·8 und beim Hydroxyl einen solchen von 0·7 Einheiten. SULLIVAN[4]) errechnete ein Inkrement für das Jodion[5]), und CHÉNEVEAU[6]) erklärte durch seine Untersuchungen, dass der Einfluss auch anorganischer Stoffe auf den Weg der Lichtstrahlen annähernd eine additive Eigenschaft der Atome ist, fügt aber hinzu, dass es unmöglich ist, Moduln für die verschiedenen Ionen aufzustellen. In neuester Zeit versuchte WASASTJERNA[7]) auf Grund der Theorie der vollstän-

[1]) FAJANS und KNORR, Ber. **59**, 264. [2]) E. C. STONER, Philos. Mag. **48**, 719. 1924. [3]) TAMMANN, Z. physikal. Chem. **21**, 537. 1896. [4]) SULLIVAN, Z. physikal. Chem. **28**, 527. [5]) Vgl. dazu W. NERNST, Theoret. Chem. 1921, S. 366; ST. LORIA, Lichtbrechung in Gasen, S. 76, Sammlung VIEWEG 1914. [6]) CHÉNEVEAU, Ann. Chim. Phys. **12**, 316. 1907, 8. Serie. [7]) WASASTJERNA, Z. physikal. Chem. **101**, 193. 1922; Acta Soc. Fenn. **50**, 61.

digen Dissoziation der Elektrolyte und unter der Annahme der Refraktion Null für das Wasserstoffion, die Refraktion der Metallionen aus der Differenz der Molekularrefraktionen von Salzen und Säuren zu gewinnen. Nach seinen Feststellungen sollen Abweichungen von den gefundenen Werten in verdünnteren Lösungen darauf hindeuten, dass zur Feststellung der Ioneninkremente nicht stark verdünnte sondern stark konzentrierte Lösungen geeignet sind. Andererseits hat K. FAJANS[1]) die Ionenmoduln aus der für unendliche Verdünnung ermittelten Molekularrefraktion berechnet. Er untersucht das Verhalten der Quotienten $(Z-1):Z$ zu dem Quotienten[2]) $Z:(Z+1)$ und gelangt unter der Annahme eines sehr wohl möglichen Zusammenhanges zwischen Kernladung und Molekularrefraktion zu den Ungleichungen:

$$\cdots > \frac{R_{\mathrm{Ion}''}}{R_{\mathrm{Ion}'}} > \frac{R_{\mathrm{Ion}'}}{R_{\mathrm{Edelgas}}} > \frac{R_{\mathrm{Edelgas}}}{R_{\mathrm{Ion}^+}} > \cdots$$

Unter Zuhilfenahme dieser Beziehung, und der von HEYDWEILLER bereits durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung bestimmten Salzrefraktionen, sowie schliesslich der experimentell festgelegten Brechungsexponenten für die Edelgase ergeben sich so — aus dem arithmetischen Mittel je eines oberen und unteren Wertes — die gewünschten Ionenrefraktionen, die aber auch nach FAJANS nur als erste Annäherung zu gelten haben, da sie ausserdem auf der Voraussetzung basieren, dass die Werte der Lösungen auch für die freien gasförmigen Ionen gelten. Änderungen der Molekularrefraktionen werden auch von ihm wieder durch die gegenseitige Beeinflussung (Deformation) der Elektronenhüllen gedeutet. Nach seiner Ansicht wirkt entweder das Kation auf das Anion oder umgekehrt, oder das Kation verändert die Elektronenhüllen des Lösungsmittels. Nach dieser neuesten Anschauung ist also die Molekularrefraktion ein Mass für die Deformierbarkeit.

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen letzteren Arbeiten, dass den so ermittelten Ionenrefraktionen ähnliche Bedeutung zukommt wie den Inkrementen der organischen Verbindungen. Auch sie stellen nur Näherungswerte dar. So stimmen z. B. von 30 von CHÉNEVEAU und uns untersuchten Säuren und Salzreihen nur 11, also nur 36 %, mit

---

[1]) K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23**, 1. 1924. [2]) Es bedeuten $(Z-1)$ die Kernladung eines vor einem Edelgas stehenden Halogen-Ions, Z die Kernladung dieses Edelgases, $(Z+1)$ die Kernladung des auf das Edelgas folgenden Alkali-Ions.

den von FAJANS für unendliche Verdünnung ermittelten Werten überein; sie weichen von diesen im Maximum um 2 bis 3 Einheiten ab. Sehr gross ist aber auch der Unterschied zwischen dem von WASASTJERNA ermittelten Wert von Kaliumion $+4{\cdot}70$ und dem von FAJANS zu $+2{\cdot}23$ errechneten. Berücksichtigt man noch den schwierig abzuschätzenden Einfluss des Lösungsmittels, der bei der Ableitung der Inkremente der organischen Verbindungen ausser acht gelassen werden durfte, so zeigt sich, dass auch die Ionenrefraktionen mit Vorsicht verwendet werden müssen. Denn wenn durch sie auch die gröberen physikalischen Unterschiede zwischen den Grössenverhältnissen von Atomen und Molekülen dargestellt werden können, so ist doch als Mass für die chemischen (konstitutiven) Veränderungen, die vor allem durch die Auflösung einer Säure oder eines Salzes auftreten, zweckmässig auch hier weiterhin die Änderung der Molekularrefraktion als Grundlage zu wählen.

Die Molekularrefraktion und ihr Zusammenhang mit der chemischen Konstitution.

Die vorliegende Arbeit haben wir in der Erwartung begonnen, dass ausser einer Erklärung der mannigfaltigen oben diskutierten Erscheinungen durch die Deformationstheorie die Änderungen der Molekularrefraktion auch im chemischen Sinne gedeutet werden könnten. Wie gezeigt werden wird, ist eine solche Deutung einfacher und präziser als die bisherigen rein physikalischen Erklärungen. Zu unseren Berechnungen haben wir ausser den von LE BLANC und ROHLAND, CHÉNEVEAU, WASASTJERNA, HÜTTIG und FAJANS veröffentlichten Refraktionsdaten auch zahlreiche eigene Messungen benutzt. Als Formel wurde die theoretisch abgeleitete Molekularrefraktion in der Quadratform von LORENTZ-LORENZ gewählt, die bekanntlich mit der empirisch von DALE und GLADSTONE gefundenen vollkommen symbat verläuft. Die Brechungsexponenten wurden mit einem PULFRICHschen Refraktometer in der Neukonstruktion von Zeiss bestimmt.

Geht man von der Annahme aus, dass die Molekularrefraktion ein Mass für den wahren von den Molekülen eingenommenen Raum darstellt, so folgt schon aus der vielartigen, in neuerer Zeit aufgefundenen Veränderlichkeit der Molekularrefraktionen[1]), dass sie stark

[1]) Noch viel mehr gilt das natürlich für die Ionenfraktionen.

durch konstitutionelle Faktoren beeinflusst werden[1]). Die Molekularrefraktion bleibt zwar in erster Linie ein Mass für die Grössenverhältnisse der von den Molekülen beanspruchten Räume, ist aber in zweiter Linie noch ein Ausdruck für den chemischen Bau eines Stoffs, d. h. für den Typus und die Veränderlichkeit seiner Atombindungen. In welcher Weise sich die „raummessende“ und „strukturelle“ Wirkung in der Molekularrefraktion überlagern, kann und soll hier nicht diskutiert werden. Wir wollen damit nur ausdrücken, dass die wohl begründete Formel von LORENTZ, worauf ja auch ihr Urheber hinweist[2]), für die geringste strukturelle Änderung empfindlich ist. Obgleich eine solche Änderung stets den gleichen Vorgang auslöst, nämlich eine Volumenveränderung durch Deformation, so ist doch bei dem gegenwärtigen Stand physikalischen Wissens noch eine Trennung der Deutung nach Raum und Bindung angebracht. Die Berechtigung zu dieser Annahme geht bereits aus der Existenz von Refraktionswerten für Doppelbindungen und dreifache Bindungen hervor. Der reaktionsfähigere Charakter oder die freien Valenzen eines Stoffs bedingen eine Erhöhung der Molekularrefraktion; umgekehrt bewirkt ein Ringschluss, da er eine Absättigung von Valenzen darstellt, stets eine starke Depression, „dass nicht einmal die gewöhnliche positive Wirkung von Doppelbindungen, geschweige denn die ihrer Konjugation in der Molekularrefraktion zum Ausdruck kommt“[3]).

Ein weiterer Beleg für diese Auffassung ist in einer Arbeit von W. HERZ[4]) enthalten, die eine aus rechnerischen Beziehungen von BERTHELOT und GUYE gewonnene Abhängigkeit der Molekularrefraktion vom Molvolumen beim Siedepunkt enthält, gemäss der Formel $\frac{M}{d_s} = 5MR$. Die experimentelle Prüfung dieser Formel ergibt aber stets einen höheren Wert für die Molekularrefraktion, der zwar bei den einfachen, gesättigten aliphatischen Körpern ziemlich gut (auf 2 bis 5%) mit den ermittelten Volumenwerten übereinstimmt, jedoch bei halogenierten und aromatischen, heterozyklischen und anorganischen Stoffen meist bis zu 40% höher liegt. Hiernach ist also das Lichtbrechungsvermögen ein Ausdruck für die freien Valenzen einer Verbindung; denn alle Stoffe, die ungesättigte Halogene, Benzol-

[1]) Vgl. EISENLOHR und v. AUWERS, Z. physikal. Chem. **83**, 421; Ber. **46**, 495.
[2]) LORENTZ, WIED. Ann. Phys. **9**, 654. [3]) K. v. AUWERS, Z. physikal. Chem. **122**, 240. [4]) W. HERZ, Z. physikal. Chem. **101**, 55.

ringe, oder refraktometrisch sehr variable Stickstoffatome enthalten, besitzen eine beträchtliche refraktometrische „Exaltation".

Wie nunmehr gezeigt werden wird, kommt einer heteropolaren Bindung ein höherer optischer Effekt zu, als einer homöopolaren. Diese Auffassung geht vollkommen parallel der Deformationstheorie: Die Refraktion des Sauerstoffs im ClO_4 ergibt z. B. kaum die Hälfte des errechneten Refraktionswertes und dieser Umstand beruht nach Fajans[1]) auf der typisch nichtpolaren Bindung zwischen Cl und O.

Nach den vorstehenden Darlegungen können chemische Veränderungen in Lösungen von Salzen und Säuren auf Grund refraktometrischer Daten erkannt und qualitativ sowie quantitativ verfolgt werden. Das gesamte Versuchsmaterial ist in der eingangs zitierten Dissertation enthalten.

Nach diesen Messungen zeigt sich die Übereinstimmung zwischen den chemischen Veränderungen von Säuren und Salzen in wässriger Lösung und der Molekularrefraktion am deutlichsten bei derjenigen Säure, die mit Hilfe der Lichtabsorption am genauesten untersucht worden ist. Deshalb sei zuerst behandelt

die refraktometrische Untersuchung der Salpetersäure und ihrer Lösungen.

Die Salpetersäure ist zufolge ihrer Absorption im Gaszustand total, und im flüssigen Zustand überwiegend eine homöopolare „Pseudosäure" $O_2N \,.\, OH$, die durch Wasser allmählich mit ihren Alkalisalzlösungen identisch wird, indem sie in das Hydroxoniumsalz $[NO_3(H_3O)]$ übergeht. Mit dieser Anlagerung von 1 Mol Wasser an das H-Atom, also mit der Bildung des einfachen Hydroxoniumions, ist aber die Hydratation des H-Kernes noch nicht erschöpft, sondern vermöge des starken Feldes und der hohen polarisierenden Wirkung des Protons werden mit wachsender Verdünnung immer weitere H_2O-Molekeln an den Kern angelagert, bis je nach der speziellen Beschaffenheit der Säure (Abhängigkeit der Säurestärke von der Natur des Anions) und der vorliegenden energetischen Verhältnisse, die erschöpfende Hydratation bei einer bestimmten Grenzverdünnung erreicht ist. Die auf solche Weise gebildeten Hydroxoniumionen höherer Komplexität $H^+(H_2O)_n$ werden als „Polyhydroxoniumionen" und die zugehörigen Salze, wie z. B. $NO_3[H(OH_2)_n]$[2]) als „Polyhydroxoniumsalze" bezeichnet.

[1]) Vgl. K. Fajans und G. Joos, Z. Physik **23**, 38. 1924. [2]) Durch diese Formulierung soll natürlich nicht ausgedrückt werden, dass eine Ionenhydratation nicht auch am Anion stattfinden kann.

Dass zwischen der Refraktion und der Absorption im Ultraviolett enge theoretische Beziehungen bestehen, unterliegt keinem Zweifel. Eine rechnerische Verknüpfung beider wurde kürzlich von G. SCHEIBE[1]) aufgestellt; auch K. FAJANS[2]) hat neuerdings auf die gemeinsamen Ursachen beider Effekte hingewiesen. Dieser Zusammenhang ist aber nicht so zu verallgemeinern, dass eine „Festigung" im Sinne der Deformationstheorie, also eine Abnahme der Molrefraktion, immer mit einer Festigung im Sinne der Absorption, also mit einer Verschiebung nach Ultraviolett verbunden wäre. Ähnliche Verhältnisse liegen auch nach unseren Versuchen vor: Mit einer Rotverschiebung des Absorptionsbandes (Lockerung) kann bisweilen eine Abnahme der Refraktion verbunden sein, entsprechend einer „Festigung" im Sinne der Deformationstheorie. Jedoch fällt nach unseren Versuchen — um das Resultat vorweg zu nehmen — die Konstanz der Lichtabsorption stets mit der Konstanz der Molekularrefraktion zusammen. Änderungen der Lichtbrechung sind also wahrscheinlich immer von Änderungen der Absorption begleitet; nur der Sinn dieser Änderungen kann verschieden sein. Im Gegensatz zu den Absorptions-Änderungen gestattet aber der Verlauf der Molekularrefraktion eine noch kritischere Unterscheidung chemischer Prozesse, indem er z. B. das oft nur wenig differenzierte Verhalten der Säuren und Salze, welche mit zunehmender Verdünnung asymptotisch einander chemisch gleich werden, zu beurteilen gestattet. Die chemische Deutung kann überdies der physikalischen Ausdrücke: „Lockerung" und „Festigung" entbehren, da der chemische Vorgang — wie aus dieser Arbeit hervorgeht — das primäre Geschehnis darstellt, dessen physikalische Details zum Teil in dem Begriffe der Deformation zusammengefasst werden können.

Über den Verlauf von Absorption und Molekularrefraktion bei der Salpetersäure.

Die homogene Salpetersäure erfährt, wie aus früheren Arbeiten des einen von uns[3]) bekannt und optisch erklärt worden ist, beim Auflösen in Wasser folgende chemische Veränderungen:

[1]) G. SCHEIBE, Ber. **59**, 1321. 1926. [2]) K. FAJANS, Z. Physik **23**, 4. 1924; Trans. Faraday Soc. 1927, S. 357. [3]) A. HANTZSCH, Z. Elektrochem. **24**, 201. 1918; **29**, 221. 1923; **30**, 194, 397. 1924; **31**, 167, 455. 1925; Ber. **52**, 1544. 1919; **58**, 612, 941. 1925; **59**, 793, 1096. 1926; **60**, 1933. 1927. Vgl. auch die vorhergehende Arbeit.

$$\left\{\begin{array}{c}\text{Homogene Salpetersäure}\\ [O_2NOH]_2 \rightleftarrows [NO(OH)_2][O_3N]\\ \text{dimolare } \psi\text{-Säure} \quad \text{Nitroniumnitrat}\end{array}\right\} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Hydrat der } \psi\text{-Säure}}{O_2NOH \ldots H_2O}$$

$$\underset{\text{Hydrat der } \psi\text{-Säure}}{O_2NOH \ldots H_2O} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Hydroxoniumsalz}}{[NO_3][H_3O]} \xrightarrow{n\,H_2O} \underset{\text{Polyhydroxoniumsalz}}{[NO_3][H(OH_2)_n]} \xrightarrow{n\,H_2O} \underset{\text{Ionenhydrate}}{[(NO_3)(H_2O)_n]' + [H(OH_2)_n]^+}$$

Mit der Stabilisierung des Hydroxoniumnitrats $[NO_3][H_3O]$ durch weitere Wassermoleküle als „Polyhydroxoniumnitrat" $[NO_3][H(OH_2)_n]$ sind bei einer bestimmten Verdünnung die rein chemischen und optisch verfolgbaren Vorgänge beendet.

Wenn nun nach dem früher Gesagten diese chemischen Vorgänge durch den Gang der Molekularrefraktion in gleicher Weise wie durch den Verlauf der Absorption im Ultraviolett gemessen werden können, so muss die Konstanz der Molekularrefraktion und der Lichtabsorption annähernd bei der gleichen Konzentration eintreten.

Wie Tabelle 1 zeigt, steigt die Molekularrefraktion anfangs stark an, wird aber durch etwa 90 Mole Wasser auf 1 Mol Säure konstant.

Tabelle 1.

Mole Wasser	Molekular-refraktion	Mole Wasser	Molekular-refraktion
10	10·33	90·1	10·56
50·2	10·42	100	10·58
70	10·44	100·03	10·58
80	10·48	110	10·54
90	10·55	149·6	10·54

Nach den Absorptionsmessungen von K. Schaefer[1]) wäre das Beersche Gesetz allerdings schon bei einer etwa 1 norm. Lösung, also schon bei etwa 53 Molen Wasser auf 1 Mol NO_3H erfüllt. Tatsächlich wird aber nach unseren neuen Extinktionsmessungen mit Hilfe der genaueren Methode von G. Scheibe die Lichtabsorption der Säure erst in dem Konzentrationsintervall zwischen 90 und 110 Molen Wasser auf 1 Mol Säure konstant.

Somit ist die Grenze der chemischen Veränderlichkeit bei fortschreitender Verdünnung der wässrigen Säurelösung sowohl nach der refraktometrischen, als auch nach der Extinktionsmethode in guter Übereinstimmung festgestellt. Das refraktometrische Verfahren dürfte sogar bei der Verwendung eines Interferometers an Stelle des Refrakto-

[1]) K. Schaefer, Z. anorgan. Chem. **97**, 285. 1917; **98**, 70. 1916. Z. wiss. Photogr. **8**, 258. 1910.

meters von PULFRICH der gewöhnlichen Extinktionsmethode überlegen sein.

Ein ersichtlicher Zusammenhang zwischen der Lichtbrechung und der Leitfähigkeit besteht natürlich ebensowenig wie zwischen letzterer und der Absorption im Ultraviolett. So seien hier noch die Äquivalentleitfähigkeiten der Salpetersäure bei steigender Verdünnung v mitgeteilt:

Tabelle 2[1]).

Verdünnung	Äquivalent-Leitfähigkeit
1	301
1·65	322 (interpoliert)
2	327
5	342
50	367
100	370
500	376
1000	377

Bei der, der optischen Konstanz entsprechenden Verdünnung $v = 1{\cdot}65$, also in einer Lösung von der Zusammensetzung ($NO_3H + 90 H_2O$) ist also die Äquivalentleitfähigkeit ($\lambda = 322$) noch weit von dem für unendliche Verdünnung geltenden Grenzwerte ($\lambda_\infty = 377$) entfernt. Noch frappanter wird sich ein solcher Unterschied bei der später zu besprechenden Perchlorsäure zeigen.

Die Messungen des Lichtbrechungsvermögens liefern somit ähnlich genaue Resultate wie die Extinktionsmessungen. Der Refraktionsmethode gebührt jedoch, wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit auch auf optisch im Ultraviolett völlig durchlässige Systeme, der Vorzug.

Über die Refraktionsminima bei der Salpetersäure und der Schwefelsäure und über das refraktometrische Verhalten der Perchlorsäure.

Salpetersäure.

Nach den für die Salpetersäure geltenden, auf S. 425 formulierten Lösungsgleichgewichten sind für die verschiedenen Gleichgewichtspartner verschiedene refraktometrische Effekte zu erwarten. In der folgenden Tabelle 3 sind die Molekularrefraktionen für die konzentriertesten Salpetersäurelösungen angeführt.

[1]) L.-B. 5. Aufl. I, 1081.

Tabelle 3.

Mole H_2O	Beobachter	Molekular-refraktion
fast 0	B.	10·004
0·024	Z.	10·10
0·998	V.	9·931
1·52	V.	9·965
1·9	V.	10·04
3·53	Z.	10·18
5·0	V.	10·20

B. = BRÜHL, Z. = ZECCHINI, V. = Verfasser.

Wie auf S. 425 formuliert, ist durch die anormale Absorption der homogenen Säure ein Gehalt an Nitroniumnitrat $[NO_3]'[(HO)_2NO]^+$ angezeigt. Nach unserer Auffassung der Molekularrefraktion muss sich der Existenzbereich dieses Acidiumnitrats durch einen erhöhten zahlenmässigen Wert der Molekularrefraktion zu erkennen geben; und da dieses Salz durch Wasser zu dem Hydrat der Pseudosäure „hydrolysiert" wird, so muss ferner mit dem Übergang in diese homöopolare Verbindung die Molekularrefraktion symbat zurückgehen, dann aber wegen der bei weiterer Verdünnung erfolgenden Bildung des Hydroxoniumsalzes wieder ansteigen. In völliger Übereinstimmung mit dieser Prognose verläuft das Lichtbrechungsvermögen der Salpetersäure über ein Minimum, wie aus der obigen Tabelle deutlich zu sehen ist.

Wir wenden uns nun zur

Schwefelsäure.

Auch die absolute Schwefelsäure ist als pseudohomogenes Gemisch aufzufassen, in welchem auf Grund ihrer erheblichen Eigenleitfähigkeit die Existenz eines oder zweier Sulfuryliumsulfate:

$$[OS(OH)_3]^+[SO_3OH]' \quad \text{und} \quad [S(OH)_4]^{++}[SO_3OH]_2''$$

vermutet wurde. Entsprechend dieser Annahme hat auch die Messung der Molekularrefraktion dieser Säure zu dem gleichen Resultat wie bei der Salpetersäure geführt, nämlich ebenfalls den Verlauf über ein Minimum ergeben. Die zahlenmässigen Abweichungen sind bei beiden Säuren von ähnlicher Grössenordnung. Mit der Veröffentlichung dieser Tatsache, die wir seit längerer Zeit bereits auch selbst festgestellt hatten, ist uns allerdings K. FAJANS[1]) zuvorgekommen. In Tabelle 4 führen wir die von FAJANS und die von uns ermittelten Werte an.

[1]) K. FAJANS, Z. Elektrochem. 34, 1. 1928.

Tabelle 4.

Mole H_2O	Molekularrefraktion	Mole H_2O	Molekularrefraktion
1. K. FAJANS:		2. Verfasser:	
0·27	13·49	0	13·51
0·63	13·47	1·01	13·47
1·01	13·46	2·0	13·46
1·75	13·45	3·55	13·48
2·29	13·45	10	13·54
5·7	13·50		

Auch hier wird also durch Wasser zunächst das salzartige Sulfuryliumsulfat zersetzt, da der Vorgang analog verläuft wie bei der Salpetersäure. Gegenüber der Annahme nach FAJANS, wonach bei Anlagerung des zweiten H-Kernes an SO_4H' ein kleinerer Effekt auftreten soll als bei Anlagerung des ersten H-Kernes an SO_4'', halten wir unsere Erklärung für richtig, da nur sie auch für die einbasische Salpetersäure gilt[1]), bei der die von FAJANS versagt.

Perchlorsäure.

Die absolute Perchlorsäure dürfte in Analogie zu den anderen starken Sauerstoffsäuren trotz ihrer grösseren Fluidität ebenfalls assoziiert sein; sie wird, da sie gleich den übrigen starken Säuren eine merkliche Eigenleitfähigkeit besitzt, eine Lösung von dissoziiertem Acidiumperchlorat $[O_2Cl(OH)_2]^+[ClO_4]'$ in der assoziierten Säure darstellen.

Abweichend von der Schwefelsäure und der Salpetersäure weisen aber die wässrigen Lösungen der Perchlorsäure kein refraktometrisches Minimum auf. Allein gerade durch diese Sonderstellung erweist sie sich auch refraktometrisch als stärkste Säure, also als die Säure mit der grössten Tendenz zur Salzbildung, da sie bereits durch 1 Mol Wasser vollständig in das feste Hydroxoniumsalz übergeht:

$$ClO_3.OH + H_2O \rightarrow [ClO_4][H_3O].$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Existenz, d. h. die Stabilität des intermediär gebildeten Hydrats der $ClO_3.OH \ldots H_2O$ ist also in diesem

[1]) Bekanntlich bildet die Schwefelsäure im Gegensatz zur Salpetersäure mit Perchlorsäure keine Salze. Die Anlagerung eines Wasserstoffkerns an Sauerstoffsäuren unter Bildung von Kationen, wie die der Salpetersäure, darf also nicht verallgemeinert werden. Dieser Vorgang wird wohl von individuellen Faktoren, wie der Zahl der bereits an die Sauerstoffoctetts angelagerten H-Kerne, oder auch von den Bindungsverhältnissen der Sauerstoffoctetts an das Zentralatom stark beeinflusst.

Falle im Gegensatz zum Hydrat der viel schwächeren Salpetersäure äusserst gering. Deshalb ist im Gange der Molekularrefraktion kein Minimum, sondern nunmehr ein zunächst starker Abfall bis zu etwa 1 Mol Wasser zu erwarten, nach welchem bei weiterer Verdünnung bereits die Konstanz der Werte mit grosser Annäherung erreicht sein wird. Tatsächlich ist, wie aus Tabelle 5 hervorgeht, diese Prognose durch den Verlauf der Molekularrefraktion auch experimentell bestätigt worden.

Tabelle 5.

Mole H_2O	Molekularrefraktion
0	13·22
1·005	12·97
2·41	12·73
12·6	12·72
29·6	12·67
39·9	12·69
99.7	12·67

Dass diese Zahlen erst zwischen 1 und etwa 2·4 Molen Wasser nahezu konstant werden, rührt davon her, dass diese Messungen, wegen des erst bei 45° schmelzenden Hydroxoniumperchlorats, bei 50° C vorgenommen werden mussten, und in dieser Schmelze das Salz hierbei untergeordnet in das Polyhydroxoniumsalz $[ClO_4]\,[H[OH_2)_n]$ und reine Perchlorsäure zerfallen sein wird. Darauf, dass bei grösseren Verdünnungen die Werte allmählich bis zur völligen Konstanz sinken, soll später näher eingegangen werden. Unter diesen Lösungen des Hydroxoniumperchlorats kommt diesem selbst der höchste Zahlenwert zu.

Mit den obigen Werten der Refraktion seien auch hier noch die der Leitfähigkeit verglichen (siehe Tabelle 6), woraus ebenso wie bei der Salpetersäure die völlige Unabhängigkeit der Lichtbrechungsmessung von der Leitfähigkeit hervorgeht.

Tabelle 6. Leitfähigkeit der Perchlorsäure.

Verdünnung	Leitfähigkeit	Verdünnung	Leitfähigkeit
2	358	64	404
4	372	128	406
8	383	256	407
16	390	512	407
32	399	1024	407

Die Molekularrefraktion, hervorgerufen durch die Hydratation des Hydroxoniumsalzes, wird schon bei einer Verdünnung $v = 0{\cdot}58$ ($1 HClO_4 + 30$ Mole H_2O) konstant, das Äquivalentleitvermögen erst bei $v = 256$. Daraus ergibt sich, dass die elektrolytische Dissoziation, oder nach der neuen Theorie die elektrostatischen Wirkungen der Ionen aufeinander, ohne „refraktometrischen“ Effekt sind, wie schon von A. Hantzsch für die optische Absorptionsmethode nachgewiesen wurde.

Fluorwasserstoff,

der bekanntlich viel schwächer als die oben besprochenen Säuren, aber auch dimolar assoziiert ist und deswegen im Gegensatz zu den drei übrigen Halogenwasserstoffen ebenfalls gut leitet, konnte zwar wegen seiner glasätzenden Eigenschaft nicht optisch untersucht werden, verhält sich aber insofern wie die starken Säuren und insbesondere wie die Salpetersäure, als die Annahme von A. Hantzsch, dass F_2H_2 durch eine analoge Disproportionierung partiell in Fluoronium-Fluorid oder richtiger in Hydrofluoracidium-Fluorid $F(H_2F)$ übergeht, durch die Isolierung des Perchlorats $[ClO_4]'[H_2F]^+$ und des Salzes $[BF_4]'[H_2F]^+$ gestützt worden ist[1]).

Refraktometrische und chemische Veränderungen der Säuren und ihrer Hydroxoniumsalze durch Hydratation.

Durch weitere Anlagerungen von Wassermolekülen an die Oxoniumsalze $XO_n(H_3O)$ unter Bildung von Polyhydroxoniumionen werden noch vorhandene Valenzfelder abgesättigt. Diese „physikalische“, refraktionsverringernde, also negative Hydratation ist von der „che-

[1]) Da die aus assoziierten starken Sauerstoffsäuren und aus dem dimolar assoziierten Fluorwasserstoff partiell gebildeten Acidiumsalze höchst instabile Elektrolyte sind, die schon durch sehr wenig Wasser hydrolysiert werden, ist es mit der Ansicht von Fajans (Trans. Faraday Soc. 1927, S. 357) unvereinbar, dass der im homogenen Zustand nicht assoziierte und nicht leitende Chlorwasserstoff sogar in mässig konzentrierter Lösung ausser Hydroxoniumchlorid noch das dem Salz $F'[H_2F]^{\cdot}$ entsprechende und nach der Gleichung $2HCl \rightleftarrows Cl'(H_2Cl)^{\cdot}$ gebildete „Hydrochloracidium-Chlorid“ enthalten sein soll. Ausserdem ist der gleichfalls nicht assoziierte Bromwasserstoff in wässriger Lösung wegen seiner von dem einen von uns nachgewiesenen optischen Identität mit den Lösungen von BrK und $Br(H_4N)$ auch nur als Hydroxoniumbromid $Br(H_3O)$ enthalten, also in diesen Lösungen als einzige absorbierende Komponente das hydratisierte Brom-Ion anzunehmen, ohne dass die Existenz eines Salzes $Br'(H_2Br)^{\cdot}$ absorptiometrisch aufzufinden war.

mischen“ Hydratisierung, also von der Bildung der primären Monohydroxoniumsalze scharf zu unterscheiden. Letztere verwandelt die homöopolaren Säuren in heteropolare Elektrolyte und wirkt daher refraktionssteigernd (positiv). Daher sind nach obigem auch bei der Salpetersäure mit steigender Verdünnung prinzipiell ähnliche Erscheinungen zu erwarten. Die Veränderung der Konzentration des Wassers beeinflusst nicht allein das Gleichgewicht:

$$[\text{Säure} \rightleftarrows \text{Hydroxoniumsalz}],$$

sondern sättigt ausserdem freie Valenzreste des Salzes ab. Da nun in konzentrierten Salpetersäurelösungen durch Zusatz von mehr Wasser nicht nur das obige Gleichgewicht zugunsten des Hydroxoniumsalzes verschoben, sondern auch letzteres hydratisiert wird, und beide Prozesse bis zu einer gewissen Verdünnung nebeneinander verlaufen, nimmt die Lichtbrechung der Salpetersäure mit steigender Verdünnung nicht ab, wie bei der Perchlorsäure, da bei dieser die Bildung des heteropolaren Salzes unter Erhöhung der Molekularrefraktion und dessen Hydratation unter Erniedrigung der Molekularrefraktion wesentlich nacheinander erfolgen. Die beobachteten Werte der Molekularrefraktionen kommen somit durch Überlagerung der positiven Wirkung der Salzbildung und der negativen Wirkung der Hydratation zustande.

Die Vorgänge, die sich bei der Salpetersäure von 0 bis zu 90 Molen Wasser erstrecken, sind bei der Perchlorsäure fast nur auf das enge Konzentrationsintervall von 0 bis etwa 2 Mole Wasser zusammengedrängt: also: der Übergang des Acidiumsalzes in das (bei der Perchlorsäure hypothetische) Hydrat der Pseudosäure, dessen sofortige Umlagerung in das Hydroxoniumsalz und die Hydratation des letzteren.

Aciditätsbestimmung der Säuren durch ihre Molekularrefraktion.

Dass die Acidität der starken Säuren nicht physikalisch durch ihre Tendenz zur Dissoziation nach Wi. Ostwald, sondern nur chemisch durch ihre Tendenz zur Bildung von Salzen bestimmt werden kann, ist in der vorangehenden Arbeit bereits ausgeführt worden; ebenso, dass ihre Aciditätsgrade bisher durch drei Methoden bestimmt worden sind: erstens durch die Indikatorreaktion (Stabilität ihrer Salze), zweitens durch ihre katalytische Wirkung gegenüber Diazoessigester und drittens durch denselben Effekt bei der Inversion des Rohrzuckers. Als vierte Methode schliesst sich die Molekularrefraktion als Mass für

die Acidität der Säuren an. Da der Betrag ihrer Salzbildung durch Wasser, also die Lage der Gleichgewichte:

$$XH + H_2O \rightleftarrows X[H_3O]$$

von ihrer Tendenz zur Salzbildung, oder von ihrer Stärke abhängt, so muss eine Säure um so stärker sein, je rascher sich bei steigender Verdünnung dieses Gleichgewicht vollständig zugunsten des Hydroxoniumsalzes verschiebt. Deshalb muss auch um so früher „refraktometrisch“ der zahlenmässig höchste Wert, entsprechend dem völligen Übergang der homöopolaren in die heteropolare Bindung, erreicht werden.

Die Fig. 1 zeigt deutlich diese Übereinstimmung. Um Raum zu sparen, haben wir hier lediglich den Verlauf der Molekularrefraktionen der einzelnen Säuren mit fortschreitender Verdünnung graphisch dargestellt. Ihre zahlenmässige Lage wird im Zusammenhang mit den zugehörigen Salzen im nächsten Abschnitt dargetan werden. Als Abszissen sind die Mole Wasser als Ordinaten die Molekularrefraktionswerte eingezeichnet[1]). Der experimentell nicht exakt zu ermittelnde Verlauf der Kurven bei sehr geringem Wassergehalt wurde punktiert

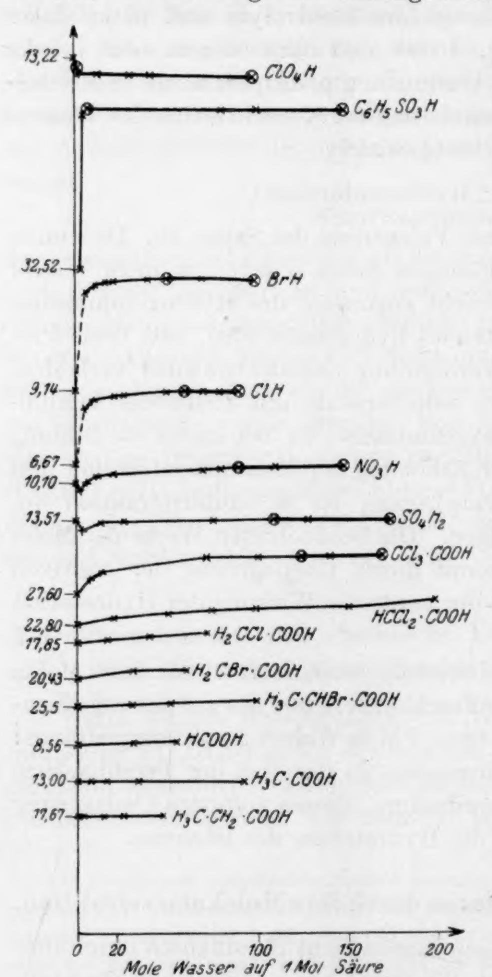


Fig. 1. Die Molekularrefraktion der Säuren, geordnet nach steigender Acidität.

[1]) Bezüglich des Zahlenmaterials der Messungen verweisen wir auf die eingangs zitierte Dissertation und eine demnächst erscheinende Arbeit.

gezeichnet; von den Verdünnungen an, bei denen die Säuren vollständig in Hydroxoniumsalze verwandelt sind, sind die Punkte umrändert.

Wie man sieht, erreicht die Perchlorsäure ihren höchsten Wert schon im Monohydrat und die Benzolsulfosäure bei 7 Molen Wasser. Die Molekularrefraktion der Bromwasserstoffsäure wird in Übereinstimmung mit der Messung von HÜTTIG[1]) bei etwa 50 Molen Wasser, die der Salzsäure zwischen 60 bis 70 Molen Wasser, die der Salpetersäure bei 90 Molen, die der Schwefelsäure bei 110 Molen und die der Trichloressigsäure bei etwa 120 Molen Wasser konstant. Die ihr folgende Dichloressigsäure zeigt aber nur noch einen kontinuierlichen Anstieg bis zu 200 Molen Wasser. Ihr völliger Übergang in das heteropolare Salz und damit die Konstanz der Molekularrefraktion erfolgt erst durch soviel Wasser, dass dies infolge der Beobachtungsfehler bei grossen Verdünnungen nicht mehr festgestellt werden kann. In erhöhtem Masse gilt dies für alle nun folgenden schwächeren Säuren. Nur die Neigung der Kurven kann noch zum Vergleich der Aciditäten dieser Säuren dienen.

So ergibt sich die Reihe: Monochloressigsäure[2]), Monobromessigsäure, α-Brompropionsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure[3]). Die Molekularrefraktion der letzteren beiden Säuren wächst innerhalb des beobachtbaren Gebietes wegen ihrer sehr geringen Tendenz zur Salzbildung überhaupt nicht merklich; ihre Kurven würden wahrscheinlich erst bei einer Verdünnung merklich ansteigen, die bereits ausserhalb des untersuchbaren Bereiches liegt. Es ergibt sich also als Folge der Säuren nach Abnahme ihrer Stärke:

$$ClO_4H > RSO_3H > BrH > ClH > NO_3H > SO_4H_2 > CCl_3.COOH >$$
$$> HCCl_2.COOH > H_2CCl.COOH > H_2CBr.COOH > H_3C.CHBr.$$
$$COOH > H.COOH > H_3C.COOH \sim H_3C.CH_2.COOH.$$

[1]) HÜTTIG, Z. Elektrochem. 34, 14. 1928.

[2]) Die Kurve der Monochloressigsäure verläuft etwas zu steil und zwar deshalb, weil diese Säure zuerst untersucht und damals die Dichte noch mit der MOHRschen Wage bestimmt wurde, so dass hier wohl einige Beobachtungsfehler vorliegen, die wir aus Mangel an Zeit nicht mehr beheben konnten. Bei allen anderen Säuren wurde das spezifische Gewicht der Lösungen einwandfrei mit einem 25 cm³-Pyknometer festgestellt und auf Wasser von 20° bezogen. Wir rechneten also mit der scheinbaren und nicht mit der auf den absoluten Raum bezogenen Dichte.

[3]) Zufolge der für verdünnte Lösungen und schwache Säuren viel genaueren Leitfähigkeitsmethode sind bekanntlich in konzentrierten Lösungen von schwachen Säuren — etwa bis zu den monohalogenisierten Carbonsäuren — nur weuig $H^{\cdot}$-Ionen, d. i. $H_3O^{\cdot}$-Ionen, enthalten. Derartig geringe Ionenkonzentrationen sind aber refraktometrisch nicht mehr genau festzustellen; daher erscheint hiernach z. B. Essigsäure nicht merklich stärker als Propionsäure.

Ob die Trichloressigsäure gleichzeitig mit oder nach der Schwefelsäure konstant wird, ist nicht zu entscheiden, weil bei grossen Verdünnungen die Änderung der Molekularrefraktion innerhalb 10 Molen Wasser bereits innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt.

In Fig. 1 wird aber auch die Sonderstellung der Perchlorsäure als stärkste Säure gegenüber allen anderen Säuren veranschaulicht. Ihre Refraktionskurve wird nicht nur schon bei sehr geringer Verdünnung (etwa 2 Mol Wasser) konstant, sondern zeigt als einzige einen Abfall, während die Kurven aller anderen schwächeren Säuren im Gebiete der grössten Konzentration ansteigen, jedenfalls, weil letztere in diesem Gebiet noch zum Teil als homöopolare Pseudosäuren vorhanden sind, die Perchlorsäure aber alsdann schon in Hydroxoniumsalz übergegangen ist.

Von den schwächeren Säuren werden die Sulfonsäuren zuerst konstant. Damit wird auch eine noch bisher bestehende Unstimmigkeit hinsichtlich der Stellung der Sulfonsäuren, die A. Hantzsch in der letzten Veröffentlichung[1]) nach der Bromwasserstoffsäure einreiht, behoben. Nach dem optischen Verhalten der Tetralinsulfonsäure $C_{10}H_{11}.SO_3H$ ist sie schwächer als BrH. Wahrscheinlich ist aber gerade die Tetralinsulfonsäure eine der schwächsten Sulfonsäuren, wie alle hydroaromatischen Säuren, dagegen die Benzolsulfosäure infolge des stark negativen Benzolrestes eine der stärksten. Das Gebiet der Sulfonsäuren wird sich hiernach über das ganze Gebiet von der Perchlorsäure bis annähernd zur Salzsäure erstrecken. Dass Benzolsulfosäure und Trichloressigsäure nach Wegscheider und Lux[2]), sowie nach C. Drucker[2]) gleiche Dissoziationskonstanten besitzen, ist ein weiterer Beweis für die Unmöglichkeit, eine einfache Beziehung zwischen Refraktion und Dissoziation aufzustellen. Die Benzolsulfosäure wird nach unseren Beobachtungen schon bei einer Verdünnung $v = 0{\cdot}21$, die Trichloressigsäure erst bei $v = 2{\cdot}23$ refraktometrisch konstant. Die Leitfähigkeiten beider Säuren wurden dagegen erst von Verdünnungen $v = 32$ an untersucht, also bei Konzentrationen, bei denen beide Säuren bereits vollständig als Ionenhydrate vorhanden sind. Die Benzolsulfosäure ist also sehr viel stärker als Trichloressigsäure. — Auffällig erscheint die ungemein schwache Neigung der Schwefelsäurekurve im Vergleich zu der der Salpetersäure: doch ist dies befriedigend zu erklären. Nach unserer Darlegung wirken bei

[1]) A. Hantzsch, Ber. **60**, 1938. 1927. [2]) Vgl. L.-B., V. Auflage, **2**, 1135, 1138.

der Auflösung einer Säure in Wasser zwei Faktoren im entgegengesetzten Sinne: Refraktionssteigernd wirkt das Entstehen der heteropolaren Bindung des Salzes, vermindernd dessen nebenher gehende Hydratation. Die Resultante beider Momente ist die ermittelte Molekularrefraktion. Ist von zwei annähernd gleichstarken Säuren die Hydratation der einen geringer als die der zweiten, so wird ihre Kurve stärker ansteigen als die der anderen. Sehr wahrscheinlich werden nun die vier Sauerstoffatome der Schwefelsäure, infolge ihres stark ungesättigten Charakters, stärker hydratisiert als die drei Sauerstoffatome der Salpetersäure, und daher wird wahrscheinlich die Differenz zwischen den verdünnten und konzentrierten Lösungen der Schwefelsäure viel geringer sein als zwischen denen der Salpetersäure.

Die Pentachlorpropionsäure, die BOESEKEN[1]) den stärksten Mineralsäuren an die Seite stellt, konnte wegen ihrer Zersetzlichkeit bereits in Wasser von gewöhnlicher Temperatur leider nicht untersucht werden.

Bemerkenswert ist noch ein kurzer Vergleich zwischen der Assoziation der Essigsäure und ihrer Molekularrefraktion. Da nach LE BLANC[2]) und ZECCHINI[3]) die Refraktionswerte dieser Säure mit fortschreitender Verdünnung völlig konstant bleibt, ist zu schliessen, dass die bei allen flüssigen Fettsäuren gefundene dimolare Assoziation lediglich eine „physikalische" Assoziation ist:

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1} & & & H & & & C_nH_{2n+1} \\ & \searrow C - O & \diagup & & \diagdown & O - C \swarrow & \\ O \diagup\!\!\!\!\diagup & & & H & & & \diagdown\!\!\!\!\diagdown O \end{matrix}$$

die sich optisch nicht äussert[4]), im Gegensatz zur „chemischen", Assoziation der starken Säuren zu Acidiumsalzen[5]).

Obgleich aber nach der optischen Analyse die Existenz eines refraktionsfähigen Acidiumsalzes der Essigsäure nicht zu beobachten ist, dürfte doch die homogene Essigsäure in minimaler Konzentration Acetyliumacetat $[H_3C.C(OH)_2]^{\cdot}[O_2C.CH_3]'$ enthalten, da sich dessen Existenz nach A. HANTZSCH durch die schwache Rötung des gelben

---

[1]) BOESEKEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 1927, S. 843. [2]) LE BLANC und ROHLAND, Z. physikal. Chem. **19**, 261. 1896. [3]) ZECCHINI, Gazz. chim. Ital. **35**, II, 65. 1907. [4]) Hierauf beziehen sich wahrscheinlich die oben genannten Ergebnisse von ZOPPELLARI (Gazz. chim. ital. **35**, I, 355), der keine Übereinstimmung zwischen Assoziation und Refraktion aufdecken konnte. [5]) Siehe hierzu auch A. HANTZSCH und H. CARLSOHN, Z. anorgan. Chem. **160**, 8. 1927.

Dimethylaminoazobenzols durch absolute Essigsäure zu erkennen gibt[1]), und da in einer Lösung von Essigsäure in Schwefelsäure das Acetyliumsulfat $[H_3C.C(OH)_2]SO_4H$ dissoziiert vorhanden ist[2]).

Inwieweit die oben dargelegte qualitative Bestimmung der Acidität von Säuren mit Hilfe der Lichtbrechung auch quantitativ Angaben ermöglicht, soll später untersucht werden.

Bei der Übertragung der durch die refraktometrischen Untersuchungen an Säuren begründeten Anschauungen auf

die Refraktion der Salze

(wobei farbige Salze aus bekannten Gründen[3]) ausgeschlossen werden mögen), sei wegen des umfangreichen vorliegenden Materials, das zum Teil auf molare Verhältnisse und auf die Lorentz-Lorenzsche Formel umgerechnet wurde, hier nur auf die wesentlichsten Punkte eingegangen, da eine genauere Diskussion des Verhaltens einzelner Salze in einer späteren Arbeit erfolgen soll. Behandelt sei zunächst

der refraktometrische Unterschied zwischen echten Salzen und Pseudosalzen.

Während nur die stabilsten Pseudohaloidsalze, wie die Mercurihaloide und Cuprichlorid, durch ihre Indifferenz gegenüber Schwefelsäure als solche erkannt werden konnten, werden bekanntlich gewisse instabile ψ-Salze schon in konzentrierter wässriger Lösung zu Aquo-Salzen und damit zu echten Salzen. Nun verhalten sich derartige instabile ψ-Salze und die aus ihnen gebildeten echten Salze in verschiedenen Lösungsmitteln refraktometrisch so verschieden, dass selbst chemisch anscheinend so nahverwandte Salze, wie Magnesiumchlorid und Calciumchlorid, die in wässriger Lösung als Aquosalze $[Ca(OH_2)_6]Cl_2$ und $[Mg(OH_2)_6]Cl_2$ gleich stark ionisiert sind, nicht die gleiche Molekularrefraktion in verschiedenen Lösungsmitteln besitzen, da nur das wasserfreie Calciumchlorid ein echtes Salz, dagegen das wasserfreie Magnesiumchlorid ein Pseudosalz ist, das nur durch Wasser sehr leicht in ein Aquosalz übergeht. Dieser Schluss kann aus den folgenden, von Chéneveau[4]) ermittelten Molekularrefraktionen gezogen werden, die in Tabelle 7 enthalten sind.

---

[1]) A. Hantzsch, Ber. 60, 1948. 1927. [2]) A. Hantzsch, Ber. 58, 945. 1925. Vgl. auch A. Hantzsch, Z. physik. Chem. 61, 257. 1908 [3]) Der Brechungsexponent zeigt immer einen ausgesprochenen Gang in der Nähe eines Absorptionsbandes. [4]) Chéneveau, Ann. Chim. Phys. (8), 12, 224, 326. 1907.

Tabelle 7.

LiCl		*CaCl*$_2$	
Mole H_2O	Molekularrefraktion in H_2O	Mole H_2O	Molekularrefraktion in H_2O
12·25	8·57	8·95	18·53
21·2	8·57	22·4	18·35
32·4	8·53	23·0	18·33
66	8·345	28·4	18·24
Mole C_2H_5OH	in C_2H_5OH	Mole C_2H_5OH	in C_2H_5OH
8·25	8·124	14·3	18·54
11·05	8·33	19·25	18·50
16·65	8·345	23·2	18·29
33·5	8·345	23·0	18·08

MgCl$_2$		*ZnCl*$_2$	
Mole H_2O	Molekularrefraktion in H_2O	Mole H_2O	Molekularrefraktion in H_2O
26	16·54	16·9	17·71
45·2	16·53	23·2	17·75
68·5	16·53	35·6	17·76
138	16·30	Mole $(C_2H_5)_2O$	in $(C_2H_5)_2O$
Mole C_2H_5OH	in C_2H_5OH	6·53	16·88
37·4	14·95	8·75	16·89
74·7	14·95	13·2	16·82

Wie man sieht, verhalten sich die Werte von Lithiumchlorid und Calciumchlorid in Alkohol und Wasser gleichartig, dagegen die von Magnesiumchlorid und Zinkchlorid in Wasser sehr verschieden von denen in Alkohol und Äther.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen hat schon CHÉNEVEAU[1]) „chemische Verbindungen, die sich im Innern der Lösung zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel bilden, oder irgendeine andere chemische Aktion“ angenommen. Dieser chemische Vorgang beruht eben darauf, dass das Calciumchlorid und natürlich auch Lithiumchlorid als echte Salze durch Wasser und Alkohol vollständig in heteropolare Aquo- bzw. Alkoholato-Salze übergehen:

$$[MeCl_2] \rightarrow [Me(OH_2)_n]Cl_2 \text{ und } [Me(HOC_2H_5)_n]Cl_2$$

[1]) CHÉNEVEAU, loc. cit. S. 382.

und deshalb in den beiden Lösungsmitteln einen symbaten Verlauf der Refraktionswerte zeigen, während das Magnesiumchlorid nur von Wasser als heteropolares echtes Salz $[Mg(OH_2)_n]Cl_2$, aber von Alkohol wenigstens überwiegend als homöopolares Pseudosalz $MgCl_2 \ldots [HOC_2H_5]_n$ gelöst wird und deshalb in Alkohol eine schwächere Molekularrefraktion zeigt als in Wasser. Dasselbe gilt für Zinkchlorid. So verhalten sich diese Pseudosalze gegen Wasser wie die Pseudosäuren, die in wässriger Lösung in Hydroxoniumsalze übergehen.

Aber es ist hierdurch auch nachgewiesen, dass für die Haloidsalze zweiwertiger Metalle die Grenze zwischen echten Salzen und Pseudosalzen zwischen den Calcium- und Magnesiumsalzen liegt, wonach also Strontiumchlorid und Bariumchlorid echte Salze, dagegen Zinkchlorid und alle Chloride der noch schwächeren positiven Metalle Pseudosalze sind[1]).

Bemerkenswert ist das Verhalten des Silberperchlorats in Wasser und Alkohol, das auch ein Pseudosalz sein muss, da Silber in der Ionisierungsspannungsreihe hinter dem Wasserstoff steht, also negativer ist als dieser. Nach Tabelle 8 sind die Molekularrefraktionen beider Lösungen innerhalb der Versuchsfehler gleich gross, denn die anscheinend beträchtlichen Zahlenunterschiede erscheinen nur durch die Multiplikation mit dem sehr hohen Molekulargewicht des Silberperchlorats von 207·3 grösser, als sie sind.

Tabelle 8. $AgClO_4$.

Mole H_2O	Molekular-refraktion in H_2O
32·3	18·43
53·25	18·36
164·5	18·45
Mole C_2H_5OH	in C_2H_5OH
41·3	18·11
59	18·47

[1]) Dass nach LE BLANC und ROHLAND (Z. physikal. Chem. **19**, 261. 1896) Mercurichlorid, Kaliumjodid und Cadmiumjodid in Aceton eine höhere molekulare Refraktion zeigen als in wässeriger Lösung, dürfte mit der Additionsfähigkeit dieses Ketons zusammenhängen.

Danach ist also das Silberperchlorat nicht nur in Wasser als Aquosalz, sondern auch in Alkohol als echtes Alkoholosalz:

$$[Ag(H_2O)_n]ClO_4 \qquad [Ag(HOC_2H_5)_n]ClO_4$$

gelöst und zwar deshalb, weil die Tendenz des negativsten Anions ClO_4' zur Bildung echter heteropolarer Salze so gross ist, dass das Pseudosalz $AgO.ClO_3$ trotz des schwach positiven Silbers nicht nur durch Wasser, sondern sogar durch Alkohol im Gegensatz zum Magnesiumchlorid völlig in ein echtes Salz übergeht.

Allgemeines über Molekularrefraktionen echter Salze.

Nach dieser Anwendung der Lichtbrechungsmessung zur Unterscheidung von echten und Pseudosalzen gehen wir auf das sonstige Verhalten der wichtigsten Salze in wässriger Lösung ein. In den folgenden Figuren 2 bis 9 werden die wässrigen Lösungen der Salze und der zugehörigen Säuren verglichen. Die Ordinaten bedeuten immer die Molekularrefraktionen. Als Abszissen haben wir nicht, wie auch jetzt noch üblich, den chemisch bedeutungslosen „Prozentgehalt", sondern die „Mole Lösungsmittel" gewählt, weil sie chemisch in Reaktion treten. Wie am deutlichsten durch die Figuren 2 bis 9 veranschaulicht wird, zerfallen die Salze in wässriger Lösung in zwei Gruppen: in solche von konstanter und solche von variabler Molekularrefraktion.

Salze von konstanter Molekularrefraktion.

Zu diesen Salzen, deren Molekularrefraktion also von den konzentriertesten bis zu den verdünntesten Lösungen unverändert bleibt, gehören fast alle Alkali- und Ammonsalze, nämlich Natriumperchlorat, Natriumbromid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Lithiumsulfat, Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat, Natriumformiat, Natriumacetat, Kaliumacetat sowie auch Natriumbutyrat, Natriumpropionat, Natriummonochloracetat, Natriumoxalat, deren Kurven nicht in die Tafeln aufgenommen wurden, und endlich das Silberperchlorat. Die refraktometrisch konstanten Lösungen dieser Salze sind aber auch chemisch konstant; sie sind also bereits in ziemlich konzentrierten Lösungen vollständig hydratisiert. Dieser stabilisierte Zustand, dem auch die Säuren in wässriger Lösung durch partielle Bildung von Hydroxoniumsalzen zustreben, wird von den meisten Alkalisalzen bereits bei sehr hoher Konzentration erreicht, während — wie zu erwarten — von den

stärksten Säuren wegen ihrer grössten Tendenz zur Salzbildung nur die Perchlorsäure und die stärksten Sulfonsäuren durch totalen Übergang in Hydroxoniumsalze fast in gleichen Konzentrationen wie die Alkalisalze und Ammoniumsalze refraktometrisch konstant sind.

Salze von variabler Molekularrefraktion

sind die der meisten Erdalkalisalze: Calciumbromid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Calciumnitrat, Magnesiumnitrat, Bleinitrat, Magne-

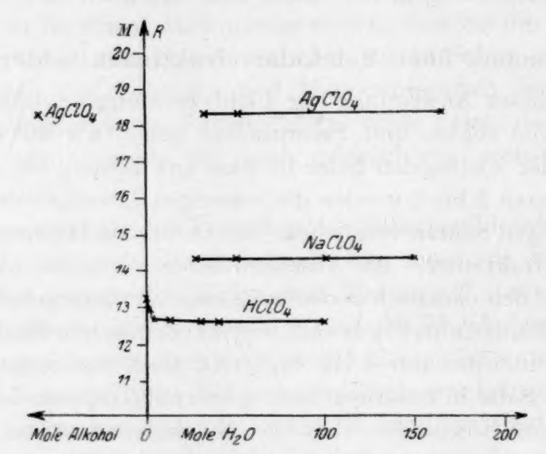


Fig. 2. Perchlorsäure und Perchlorate.

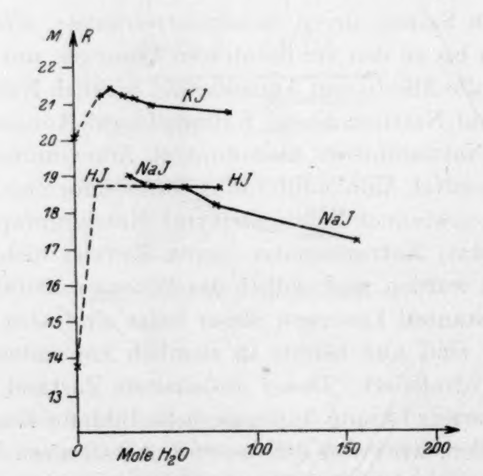


Fig. 3. Jodwasserstoff und Jodide.

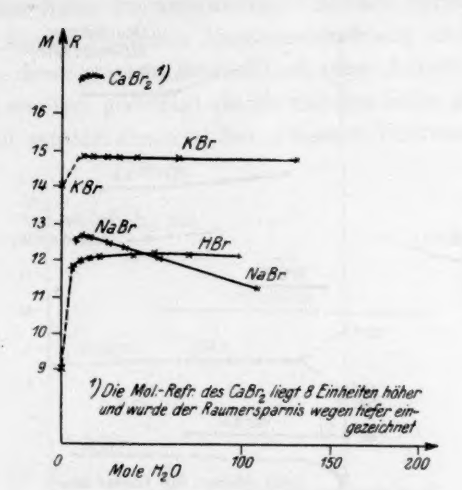


Fig. 4. Bromwasserstoff und Bromide.

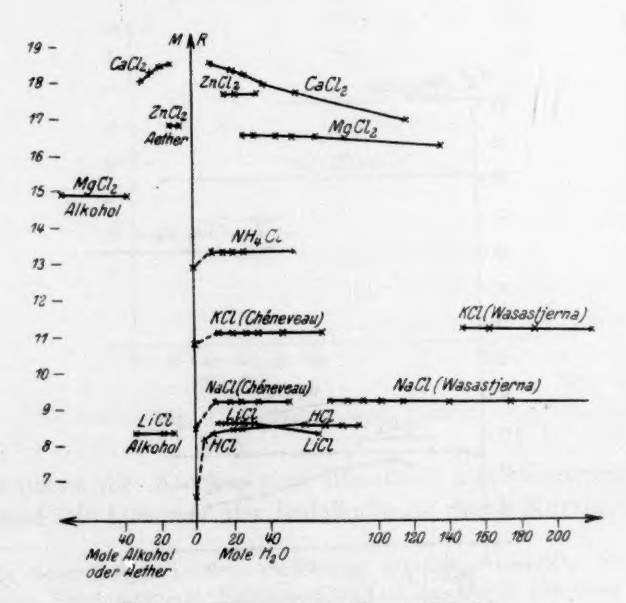


Fig. 5. Chlorwasserstoff und Chloride.

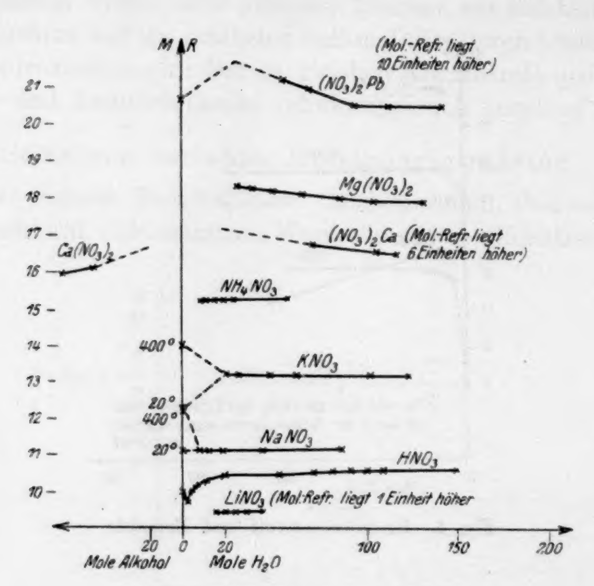


Fig. 6. Salpetersäure und Nitrate.

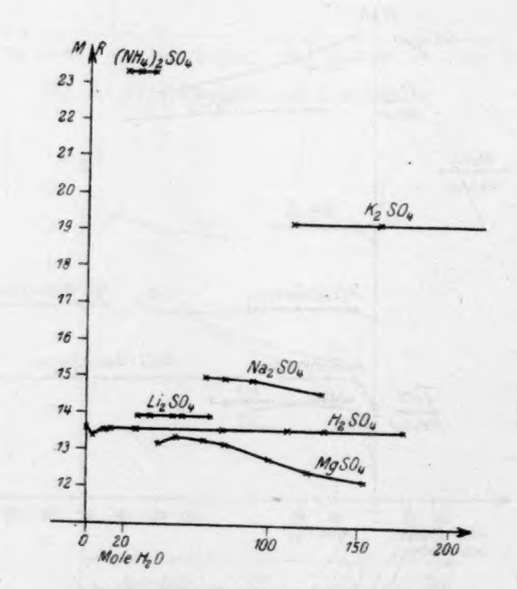


Fig. 7. Schwefelsäure und Sulfate.

siumsulfat[1]). Diese Salze der zweiwertigen Metalle verhalten sich entsprechend ihrer komplizierteren Zusammensetzung und zwar wahrscheinlich wegen ihrer starken Assoziation oder Autokomplexbildung refraktometrisch weniger gesättigt als die meisten Salze der einwertigen Alkalimetalle und werden also erst bei grösserer Verdünnung konstant

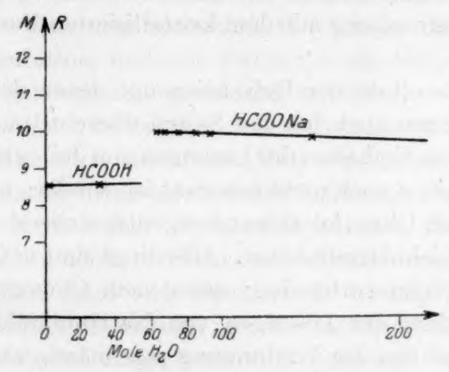


Fig. 8. Ameisensäure und Formiate.

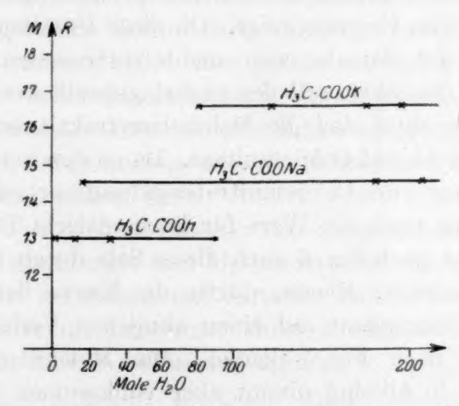


Fig. 9. Essigsäure und Acetate.

(vgl. besonders die Kurven von Bleinitrat und Magnesiumnitrat). Ferner sind alle Lösungen der Erdalkalisalze durch Kurven charakte-

[1]) Zu dieser Gruppe gehören auch einige Alkalisalze nämlich: Natriumjodid, Kaliumjodid, Natriumbromid, Natriumsulfat, Lithiumchlorid. Der Grad der Hydratation eines Salzes hängt danach nicht nur vom Kation, sondern auch stark vom Anion ab.

risiert, die mit zunehmender Verdünnung sinken, also durch Hydratationskurven, während die Refraktionswerte der meisten Säuren mit zunehmender Verdünnung wegen Zunahme ihrer Salzbildung steigen. Ausserdem zeigen aber die Lösungen von Kaliumjodid, Natriumbromid, Calciumbromid und Magnesiumsulfat einen deutlichen Gang ihrer Molekularrefraktion über ein Maximum, eine Erscheinung, die später im Zusammenhang mit dem kristallisierten Zustand besprochen werden wird.

Dass die Resultate der Refraktion mit denen der Absorption im grossen und ganzen auch bei den Salzen übereinstimmen, ergibt sich aus dem optischen Verhalten der Lösungen von Jod- und Bromnatrium, da deren Absorption auch nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Verdünnung nach Ultraviolett wandert, entsprechend der analogen Inkonstanz der Molekularrefraktion. Allerdings sind untergeordnet noch einige Widersprüche vorhanden; denn nach Chéneveau nimmt die Molekularrefraktion der Lösungen von Natriumjodid und Natriumbromid mit zunehmender Verdünnung regelmässig ab, während nach A. Hantzsch[1]) die Absorption für das Natriumjodid und Natriumbromid bereits in noch ziemlich konzentrierter wässriger Lösung Gültigkeit des Beerschen Gesetzes zeigt. Ob diese Unstimmigkeit von der Ungenauigkeit der damals noch nicht verbesserten Methode von Hartley-Baly herrührt, soll demnächst geprüft werden.

Besonders wichtig sind die Molekularrefraktionen der Lösungen von Calciumbromid und Calciumnitrat. Da zu den von Le Blanc für verdünnte Lösungen des Calciumnitrates gefundenen zwei Refraktionspunkten von uns noch ein Wert für konzentrierte Lösungen hinzugefügt wurde, ist nach Fig. 6 auch dieses Salz durch eine abfallende Kurve charakterisiert. Ebenso dürfte die Kurve der alkoholischen Lösung von Calciumnitrat auf einen ähnlichen Verlauf wie die des Calciumchlorids nach Fig. 5 deuten. Die Molekularrefraktion des Calciumchlorids in Alkohol nimmt aber vollkommen symbat ab wie die in Wasser und ist daher nicht durch Übergang in ein Pseudosalz verursacht, da hierdurch, wie beim Magnesiumchlorid ersichtlich, die Refraktion sprunghaft sinkt — sondern als einfache physikalische Solvatation zu deuten. Daher muss auch die Veränderlichkeit der Refraktion des Calciumnitrates in Alkohol durch physikalische Solvatation erklärt werden. Calciumnitrat ist also wie Calciumchlorid

[1]) A. Hantzsch, Ber. 59, 1099. 1926.

auch in Alkohol als echtes Salz gelöst, in Übereinstimmung damit, dass die Grenze zwischen Pseudosalzen und echten Salzen für die Ionisierungs-Spannungsreihe zwischen den Lösungen der Calcium- und Magnesiumsalze liegt.

Dass Calciumnitrat in Alkohol merklich anders absorbiert als in Wasser, ist also nicht, wie vor 11 Jahren vermutet wurde[1]), dadurch zu erklären, dass es ein Pseudosalz sei, sondern dadurch, dass wahrscheinlich für dies Salz eine konzentrierte wässrige Lösung mit kaum begonnener Hydratation, und eine verdünnte alkoholische Lösung mit fast vollendeter Solvatation, untersucht wurden.

Die Inkonstanz der Refraktion des Calciumnitrats stimmt mit der kürzlich von v. HALBAN[2]) ermittelten Tatsache überein, dass das Absorptionsmaximum im Ultraviolett dieses Salzes mit zunehmender Verdünnung ebenso veränderlich ist, nämlich wie das der Salpetersäure, nach Rot verschoben wird. v. HALBAN schliesst hieraus, dass die Salpetersäure und ihre Salze sich chemisch in Lösung gleichartig verändern. Aber wahrscheinlich wird nur das Calciumnitrat bzw. die Erdalkalinitrate sich so verhalten; denn v. HALBAN hat die Lösungen der Alkalisalze nicht allein, sondern stets deren mit Calcium- und Bariumsalzen gemischte Lösungen optisch untersucht. Die Molekularrefraktion, deren Bedeutung für die Konstitution wässeriger Lösungen v. HALBAN ausdrücklich anerkennt, bietet aber gerade ein viel schärferes Unterscheidungsmal zwischen Salzen und Säuren, als die Absorption, da nur nach der ersteren die Säuren von den Salzen scharf getrennt werden, indem die Säuren durch ansteigende, die Salze durch fallende Refraktionskurven charakterisiert sind.

Diese Resultate sind in gewisser Übereinstimmung mit den von BUTLER[3]) aus Gitterenergie und Hydratationswärme errechneten Lösungswärmen, die bei Salzen mit variabler Refraktion meist positiv, dagegen bei Salzen mit konstanter Molekularrefraktion negativ sind, was ebenfalls für unsere Auffassung spricht.

Die Molekularrefraktion der krystallisierten Salze und das Maximum der Molekularrefraktion einiger Salzlösungen.

Die Tatsache, dass die Molekularrefraktion der krystallisierten Salze niedriger ist, als in wässeriger Lösung, bedarf besonderer Erklärung. Eine Erniedrigung der Molekularrefraktion braucht durch-

[1]) A. HANTZSCH, Ber. 50, 1441. 1917. [2]) v. HALBAN, Z. physikal. Chem. 132, 401. 1928. [3]) BUTLER, Z. physikal. Chem. 113, 279. 1924.

aus nicht immer der Auswirkung von homöopolaren Bindungsarten zu entspringen.

Zur Klärung dieser Frage kann man sich einer Überlegung von N. Bjerrum[1]) bedienen, wonach — entsprechend der modernen Theorie der vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte — in konzentrierter Lösung entgegengesetzt geladene Ionen sich häufiger in der Nähe voneinander befinden, als gleich geladene. Zwei solche Ionen, deren Abstand einen gewissen Wert unterschreitet, werden als „assoziiertes Ionenpaar" bezeichnet.

Krystallisiert nun ein Salz aus konzentrierter Lösung aus, so findet eine weitere geordnete Assoziation der vorgebildeten Ionenpaare zum Krystallgitter statt, wodurch (nach Massgabe der Gitterenergie) ein mehr oder minder fester Zusammenhang zwischen den einzelnen Ionenpaaren zustande kommt. Der damit hergestellte Zustand dürfte (je nach der Eigenart der betreffenden Salze) phänomenologisch auf einen grösseren oder geringeren Ausgleich der Ladungen hinauslaufen[2]), welcher, in ähnlicher Weise wie die „Depolarisierung" einer heteropolaren zu einer homöopolaren Molekel, die Molekularrefraktion erniedrigt.

Wird umgekehrt ein Krystall wieder gelöst, so werden aus seinem Gittergefüge zunächst nicht einzelne Ionen, sondern wieder die fester miteinander verbundenen Ionenpaare bzw. Gruppen von solchen herausgelöst. Diese werden aber mit fortschreitender Verdünnung immer vollständiger in die beiden entgegengestzt geladenen Systeme getrennt, wobei zahlreiche latente Valenzen frei werden und die Lichtbrechung zunimmt. Schliesslich aber wird ein Punkt erreicht, bei dem durch die Wirkung der Lösungsmitteldipole die schon ziemlich gelockerten interionischen Bindungen zerreissen, und die Ionen als selbständige Gebilde auftreten. Dieser Punkt ist durch das refraktometrische Maximum gekennzeichnet. Weitere Mole Lösungswasser werden nur noch hydratisierend wirken, so dass weitere Verdünnung die bei den Erdalkalisalzen nachgewiesene Hydratationskurve der Molekularrefraktion ergibt. Nach dieser theoretischen Überlegung müssen die Ver-

[1]) Bjerrum, Kong. Danske Vidensk. Meddelelser, Mathem.-phys. Kl. 7, Nr. 9, 3. 1926. [2]) Im Gegensatz zu der in Lösung vorhandenen strengen Polarität; dabei soll aber nicht an eine Vernichtung der effektiven Überschussladungen gedacht, also nicht das Ionengitter angezweifelt werden. Es bleibt zu erwägen, ob sich die Gittertheorie der Salze nicht mathematisch aus assoziierten Ionenpaaren aufbauen lässt.

dünnungskurven von Salzen über einen Maximalwert der Refraktion laufen. Experimentell ist dies beim Magnesiumsulfat, Kaliumjodid, Natriumbromid, Kaliumrhodanid und wahrscheinlich auch beim Calciumbromid festgestellt. Für die übrigen Salze liegt dieses Maximum wahrscheinlich in den konzentriertesten Lösungen, und wird deshalb nur schwer aufzufinden sein. So ergibt sich also theoretisch auch für die Lösungen der Salze ähnlich wie für die Säuren, obwohl aus ganz anderen Ursachen, erst ein Anstieg der Refraktionswerte, dann Abfall infolge Hydratisierung und schliesslich Konstanz. Praktisch aber werden für die Salze nur die letzten beiden Wirkungen zu berücksichtigen sein, da die Maxima der Salze in grösster Konzentration durchlaufen werden, und gleich darauf die Hydratation einsetzt, wie dies auch bei der Perchlorsäure der Fall ist.

Molekularrefraktionen verflüssigter Salze

sind von H. Wagner[1]) an den geschmolzenen Alkalinitraten untersucht worden; die des flüssigen Lithiumnitrates ist von der seiner wässrigen Lösung nicht verschieden, während die des geschmolzenen Natrium- und Kaliumnitrates erheblich grösser sind. Diese Verschiedenheit kann natürlich nur von der Verschiedenheit der drei Metallionen herrühren: durch das am schwächsten positive Lithium wird keine merkliche Veränderung des Nitrations bewirkt. Das flüssige Lithiumnitrat behält also die Formel NO_3Li; die durch das positivere Na und K hervorgerufenen grossen optischen Veränderungen und Bildung guter Elektrolyte sind am einfachsten analog zu erklären wie die Leitfähigkeit der flüssigen Salpetersäure. Wie diese Säure nicht leiten sollte, wenn sie eine homogene Pseudosäure wäre, aber tatsächlich ein Elektrolyt ist, weil sie sich partiell durch Disproportionierung, d. i. durch Verschiebung eines H-Atoms, in das auch optisch nachgewiesene salzartige Nitroniumnitrat $[ON(OH)_2]^+[NO_3]'$ verwandelt, so dürfte auch z. B. das geschmolzene assoziierte Kaliumnitrat partiell in ein analog konstituiertes Salz $[ON(OK)_2]^+[NO_3]'$ übergehen, durch dessen Existenz sowohl die hohe Leitfähigkeit als auch die abnorm grosse Refraktion des flüssigen Salpeters erklärt werden kann.

Eine refraktometrische Analogie zum Beerschen Gesetz.

Da nach vorliegender Arbeit eine weitgehende Paralellität zwischen der Absorption im Ultraviolett und der Molrefraktion vorhan-

[1]) H. Wagner, Z. physikal. Chem. 131, 438. 1928.

den ist, könnte man als Analogie zum Beerschen Gesetz $c \cdot d = k$ in der Refraktometrie die Beziehung $MR = K$ einführen. Da aber die quadratische Formel nach Lorentz-Lorenz

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \cdot \frac{1}{d_0} \cdot \frac{100-p}{p} = K_1$$

sehr unübersichtlich ist, haben wir die Refraktion der Lösung

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = R$$

und die Refraktion des Lösungsmittels

$$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \cdot \frac{1}{d_0} = A$$

gesetzt. Durch einfache Umformung der hieraus folgenden Gleichung:

$$\frac{R \cdot 100}{p} - \frac{A\,(100-p)}{p} = K_1$$

ergibt sich $\frac{R-A}{p} = K$ oder, da stets $R < A$, $\frac{A-R}{p} = K$. Diese Beziehung, die sich gegenüber der quadratischen Formel durch eine grössere Einfachheit der Berechnung auszeichnet, kann bisweilen nützlich verwendet werden.

Zusammenfassung.

Wenn die Molekularrefraktion als Mass für den von den Molekülen eingenommenen Raum aufzufassen ist, so können ihre Änderungen allgemein auf Deformationen von Elektronensystemen zurückgeführt werden. Nach dieser Ansicht würden jedoch auch alle chemischen (strukturellen und konstitutiven) Molekülveränderungen in den Begriff „Deformation" einbegriffen sein, während sie aber gerade als primäre Vorgänge erst jene sekundären, physikalischen Systemänderungen nach sich ziehen. Deshalb ist es zweckmässig, zwischen physikalischen, räumlich (geometrisch) zu definierenden Veränderungen und chemisch zu charakterisierenden Vorgängen zu unterscheiden, die ihrer Natur entsprechend mit sehr verschiedenen Effekten die Refraktion beeinflussen. Und zwar figurieren die räumlich bedingten Effekte in der Regel mit einem grösseren, dagegen die konstitutiven Wirkungen mit einem geringerem zahlenmässigen Anteile im Refraktionswerte.

Zweifellos finden also in Lösungen Deformationen von Molekülen und Ionen statt, denen aber als Ursache wichtige chemische Prozesse

vorangehen. Diese Erwägungen sollen nur zum Ausdruck bringen, dass die Ausserachtlassung chemischer Faktoren z. B. bei der Ableitung von Ionenrefraktionen nicht unbedenklich ist.

Einfach und eindeutig sind dagegen die Molekularrefraktionen von Säuren und Salzen in wässriger Lösung durch die chemische Theorie zu erklären und zwar in Übereinstimmung der Ergebnisse dieser optischen Methode mit denen der Absorptionsmethode. Die chemischen Veränderungen von Säuren durch Wasser sind nach beiden optischen Methoden am deutlichsten an der Salpetersäure nachweisbar. Die Molekularrefraktion dieser Säure steigt mit steigender Verdünnung kontinuierlich bis zu einer Verdünnung von etwa 90 Mol Wasser auf 1 Mol Säure, um von da an refraktometrisch konstant zu bleiben; ebenso verändert sich ihre Absorption bis zu derselben Verdünnung, wird aber, weil nunmehr das Beersche Gesetz gilt, optisch konstant. Dieser optische Effekt muss durch einen chemischen Vorgang hervorgerufen sein, und dieser Vorgang beruht auf der völligen Verschiebung des Gleichgewichtes:

$$[O_2N.OH]_2 \rightleftarrows 2[NO_3]'[H_3O]^+$$

auf die Seite des Hydroxoniumsalzes.

Auch der anomalen Absorption der homogenen, flüssigen Salpetersäure, die wie ihre Leitfähigkeit durch ihren Gehalt an Nitroniumnitrat $[NO_3]'[(HO)_2NO]^+$ erklärt wird, geht eine refraktometrische Anomalie parallel. Denn die Molekularrefraktion der Salpetersäure läuft in sehr konzentrierten wässrigen Lösungen über ein Minimum, indem das Nitroniumnitrat zunächst durch wenig Wasser unter Bildung von Pseudohydraten zerfällt, die eine geringere Molekularrefraktion besitzen. Und wenn bei weiterem Wasserzusatz die Molekularrefraktion wieder steigt, so beruht das darauf, dass die Hydrate der Pseudosäure dadurch in hydratisierte Hydroxoniumsalze

$$[NO_3]'[H_3O(H_2O)_n]^+$$

übergehen und dadurch refraktometrisch ebenso wie hinsichtlich ihrer Absorption optisch identisch mit $[NO_3]K$ geworden sind. Dasselbe gilt für die Schwefelsäure. Die Perchlorsäurelösungen lassen dagegen kein Refraktionsminimum erkennen, weil diese stärkste Säure schon mit 1 Mol Wasser ein festes Hydroxoniumsalz bildet, also auch ihre Lösungen viel rascher als die aller anderen Säuren konstant werden.

Das Lichtbrechungsvermögen von Säuren und Salzen in wässriger Lösung wird im wesentlichen durch zwei chemische Veränderungen

beeinflusst, die entgegengesetzt wirken. Erstens durch die Umwandlung homöopolarer Stoffe in heteropolare: also durch den Übergang der Säuren in Hydroxoniumsalze. Dieser Vorgang bewirkt eine Steigerung der Refraktion, ist also positiv; zweitens durch Hydratation bzw. Solvatation. Dieser Vorgang bewirkt eine Verminderung der Refraktion, ist also negativ. Da diese beiden entgegengesetzt wirkenden Vorgänge in gewissen Konzentrationsgebieten gleichzeitig verlaufen, so ist die ermittelte Molekularrefraktion als ihre Resultante zu betrachten.

Es ergänzen sich aber auch die beiden optischen Methoden und die elektrische Methode der Leitfähigkeitsbestimmung. Letztere ist bekanntlich für Untersuchung der verdünnten Lösungen und damit zur Bestimmung der Stärke „schwacher" Säuren die empfindlichste, versagt aber bei den konzentrierten Lösungen von starken Elektrolyten. Umgekehrt kann nur mit den beiden optischen Methoden das Verhalten und die chemischen Veränderungen in konzentrierten Lösungen, insbesondere der starken Säuren, genau untersucht werden. Denn letztere werden wegen ihrer grossen Tendenz zur Salzbildung schon bei geringer Verdünnung vollständig als Hydroxoniumsalze gelöst und deshalb durch die salzbildende, chemisch nivellierende Wirkung des Wassers zu fast gleich gut leitenden Elektrolyten, obgleich ihre Tendenz zur Salzbildung, also ihre Stärke, ausserordentlich verschieden ist, und in der nunmehr auch refraktometrisch bestimmten Reihenfolge:

$$ClO_4H > RSO_3H > BrH > ClH > NO_3H > SO_4H_2 > CCl_3 \cdot COOH$$

sehr stark abnimmt.

Hiernach sind die Sulfonsäuren RSO_3H, die nach der Dissoziationstheorie fast gleich stark wie Trichloressigsäure sein müssten, tatsächlich viel stärker, da die Molekularrefraktion ihrer Lösungen auch sehr rasch konstant wird, und zwar, wie zu erwarten, um so eher, je negativer der variable Substituent R ist. Die Refraktionswerte der Trichloressigsäure werden dagegen erst in grösserer Verdünnung konstant; die Säure geht also viel langsamer vollständig in ihr Hydroxoniumsalz über und ist daher die schwächste der starken einbasischen Säuren.

Die Konstitution der Salze lässt sich gleichfalls refraktometrisch bestimmen. Die homöopolaren Pseudosalze sind wie die homöopolaren sogenannten Pseudosäuren durch kleinere Molekularrefraktionen gekennzeichnet, gegenüber ihren durch Addition von Wasser entstan-

denen Aquosalzen. Refraktometrisch liegt hiernach die Grenze zwischen echten und Pseudo-Haloidsalzen zwischen denen des Calciums und Magnesiums. Die Veränderungen der homöopolaren Säuren und der gleichfalls homöopolaren Pseudosalze, in wässriger Lösung sind demnach folgendermassen wiederzugeben:

Pseudosäure		ψ-Säurehydrat		Hydroxoniumsalz		Salzhydrat		
XH		$XH \cdot OH_2$		$X[H_3O]$		$X[H_3O], nH_2O$		Ionen-
XMe	$\xrightarrow{H_2O}$	$XMe \cdot OH_2$	$\xrightarrow{n\,H_2O}$	$X[(H_2O)_n Me]$	$\xrightarrow{n\,H_2O}$	$X[(H_2O)_n Me]\, nH_2O$	$\rightarrow$	hydrate
Pseudosalz		Pseudosalzhydrat		Aquosalz		Aquosalzhydrat		

Refraktion und Lichtabsorption veränderlich — Refraktion und Absorption konstant

Echte Salze werden natürlich beim Lösungsvorgang sofort zu Aquosalzen, welche sich dann weiterhin nach obigem Schema verändern. Die Molekularrefraktion der Aquosalze ist übrigens entweder in allen Verdünnungen — infolge vollständiger Hydratisierung — konstant (wie die der meisten Alkalisalze), oder variabel, indem ihre Refraktion mit zunehmender Verdünnung — infolge unvollständiger Hydratation — anfangs sinkt, dann aber auch konstant wird.

Die meisten krystallisierten Salze zeigen eine kleinere Molekularrefraktion als ihre wässrigen Lösungen. Diese Tatsache dürfte chemisch in einer Annäherung der Ionen an eine molekülähnliche Verbindung — von N. Bjerrum als „assoziiertes Ionenpaar“ bezeichnet — zu suchen sein. Dass Kalium- und Natriumnitrat in geschmolzenem Zustand eine besonders starke Molekularrefraktion haben, kann möglicherweise auf Bildung einer dem Acidiumsalz der Säure ähnlichen, aktiven Komponente beruhen, z. B. bei den Nitraten von der allgemeinen Formel

$$NO_3'[(MeO)_2NO]^+.$$

Wegen der weitgehenden Übereinstimmung der beiden optischen Methoden der Refraktion und der Absorption im Ultraviolett kann die letztere durch die erstere bei der Untersuchung der zahlreichen optisch durchlässigen Säuren und Salze ersetzt werden. Ausserdem vermag die Molrefraktion viel deutlicher anzuzeigen, dass die chemischen Vorgänge bei der Auflösung von Säuren einerseits und Salzen andererseits oft wesentlich verschieden sind. Dagegen ist zum Vergleich zwischen Ester, Säure und Salz, die Absorptionsmethode auch ferner vorzuziehen, da sie durch die Beschaffenheit der an den Säurerest tretenden Substituenten nicht in dem Masse beeinflusst wird, wie die Molekularrefraktion.

In vorliegender Arbeit sind auf Grundlage bekannter einfacher chemischer Vorgänge, nämlich der Salzbildung von Säuren und der Hydratation von Elektrolyten sowie deren chemische Veränderungen durch die chemischen Wirkungen des „Lösungsmittels", mit Hilfe des Lichtbrechungsvermögens befriedigend mit Hilfe einfacher chemischer Formulierungen erklärt worden, ohne dass die Deformation berücksichtigt zu werden braucht. Sehr zu bedauern ist jedenfalls, dass die Probleme des zwischen Chemie und Physik liegenden Gebietes, das nicht als „chemische Physik", sondern mit Recht als „physikalische Chemie" bezeichnet wird, vielfach ohne genügende Berücksichtigung grundlegender, einfacher, chemischer Tatsachen behandelt werden.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wird demnächst in dieser Zeitschrift publiziert werden.

Herrn Privatassistent Dr. L. Wolf sprechen wir für seine erfolgreiche Mitarbeit unseren besten Dank aus.

Bemerkungen über die Lichtabsorption einiger Salze und ihre Erklärung.

Von

A. Hantzsch.

(Eingegangen am 7. 5. 1928.)

Während alle festen Alkalihaloidsalze, wie ich nachgewiesen habe, auch in dem der exakten Untersuchung zugänglichen Gebiete des Ultravioletts durchlässig sind, absorbieren die wässrigen Lösungen der Bromide ziemlich und die der Jodide stark[1]), was nur so erklärt werden kann, dass die Halogenionen der festen Salze, vielleicht weil sie entsprechend ihrer Formulierung nach P. PFEIFFER $[Me_6X_6]$ völlig abgesättigt sind, in wässriger Lösung sich zu Aquoionen hydratisieren. Durchlässig bleiben jedoch die Lösungen der Chloride nach unseren Untersuchungen — einschliesslich der konzentriertesten Lösungen des Lithiumchlorids und der Salzsäure — im Gegensatz zu verschiedenen anders lautenden Literaturangaben[2]), wenn nur beide Stoffe bis zur optischen Konstanz gereinigt worden waren. Dies muss deshalb betont werden, weil HÜTTIG[3]) zwar unsere Angaben von der völligen Durchlässigkeit von HCl und $NaCl$ bestätigt hat, aber bei unseren, ihm auf Wunsch zur Verfügung gestellten konzentriertesten Lösungen von Lithiumchlorid doch eine gewisse Absorption beobachtet hat, die allerdings sehr viel geringer war, als die seiner früher von ihm selbst dargestellten Lösungen, die er auch bisher leider nicht bis zur optischen Konstanz gereinigt hat. Gegenüber dieser beim Lithiumchlorid noch vorhandenen Unstimmigkeit hat aber Dr. L. WOLF die Beobachtungen von E. VITERBI[4]), dass Lösungen der Erdalkalihaloide merklich und

---

1) Ber. **59**, 1096. 1926. 2) BRANNIGAN und MACBETH, Soc. **109**, 1277. 1916. 3) HÜTTIG und KÜKENTHAL, Z. Elektrochem. **34**, 17. 1928. 4) E. VITERBI, Gazz. chim. ital. **57**, 615. 1927.

zwar selektiv absorbieren, am Bariumchlorid bestätigt. Nur ist das Maximum bei $\lambda = 2624$ Å.E. nach dessen Messungen etwas flacher; auch ist die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, die nach den bisherigen Ergebnissen erst in viel geringerer molarer Konzentration erreicht wird, noch genauer nachzuprüfen. Danach sind aber auch die Folgerungen, die von v. Halban[1]) aus seinen Extinktionsbestimmungen von Nitratlösungen nach Zusatz von Erdalkalisalzen gezogen hat, und die angeblich mit meiner Theorie nicht vereinbar sind, nicht beweiskräftig, wie demnächst ausführlich nachgewiesen werden wird.

Endlich ist eine bekannte, theoretisch wichtige Frage, nämlich die nach der Ursache der Farbe und Farbänderung des roten Mercurijodids im Vergleich zu der des rotgelben Zinntetrajodids nochmals[2]) zu behandeln. Beide Salze unterscheiden sich dadurch prinzipiell, dass sich Zinntetrajodid in Äther orange, also ohne Farbveränderung, Merçurijodid dagegen in Äther farblos löst. H. Carlsohn und ich haben dieses dadurch erklärt, dass das Zinntetrajodid wie die meisten Tetrahaloide der Metalle der vierten Gruppe nicht nur in Lösung, sondern auch im festen Zustand ein monomolares Pseudosalz ist[3]), dass dagegen das rote Mercurijodid, das von organischen Medien auch monomolar, aber farblos gelöst wird, im festen Zustand ein assoziiertes „Pseudokomplexsalz“ etwa von der Formel

$$\left[\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\!>\!Hg\!\cdots\!\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\!>\!Hg\right]$$

und deshalb stark farbig ist, also erst durch den Lösungsvorgang unter Lösung der chemischen Assoziation in das monomolare farblose Pseudosalz zerfällt.

Dagegen hat Fajans diese Farbveränderungen im Sinne der Deformationstheorie darauf zurückführen wollen, dass die rote Farbe des festen Salzes von der Deformation des Jodions herrühre[4]) und glaubt auf Grund einer alten Angabe[5]), dass auch die Lösung dieses Salzes „intensiv“ farbig sei. Allein diese Angabe ist unrichtig; seine Lösungen sind farblos und eine bei 180° hergestellte 36%ige alkoholische Lösung absorbiert im sichtbaren Spektralgebiet nicht[6]). Danach kann die rote

[1]) v. Halban und Eisenbrand, Z. physikal. Chem. **132**, 401. 1928. [2]) Z. anorgan. Chem. **160**, 5. 1927. [3]) Ber. **58**, 1741. 1925. [4]) Fajans, Z. Kristallogr. **66**, 321. 1928. [5]) Beckmann und Stock, Z. physikal. Chem. **17**, 130. 1895. [6]) H. Ley, Z. anorgan. Chem. **83**, 332. 1913.

Farbe des festen Jodids nicht durch Deformation des Jodions erklärt werden; denn man müsste dann annehmen, dass die Deformation des Jodions, abgesehen davon, dass die Mercurihaloide in Lösung nicht dissoziiert und deshalb auch nicht ionisiert sind, im gelösten Zustand keine Farbe, aber im festen Zustand eine rote Farbe erzeugen würde. So dürfen wir unsere Ansicht aufrecht erhalten: Das orangefarbene Zinntetrajodid verändert seine Farbe beim Übergang in Lösung nicht, weil es schon im festen Zustand monomolar ist und deshalb unverändert gelöst wird, das feste Mercurijodid ist als assoziiertes Pseudosalz rot, bildet aber deshalb farblose Lösungen, weil es in ihnen monomolar gelöst ist.

Ordnungszahl und Wärmetönung.

Von

W. A. Roth und O. Schwartz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 4. 28.)

Als wir unsere physikalisch-chemischen Untersuchungen an der merkwürdigen Verbindung GeO_2 begannen[1]) und von deren echten Lösungen auch die Brechungsvermögen sehr genau bestimmten, leiteten wir aus Interferometerablesungen einen angenäherten Wert für die Atomrefraktion des Germaniums ab. Daraufhin versuchten wir, die Atomrefraktionen sämtlicher Elemente der IV. Gruppe mit deren Ordnungszahl (O.-Z.) in Beziehung zu setzen. Das Resultat war nicht eindeutig, weil die aus verdünnten Lösungen, organischen Verbindungen und Tetrachloriden abgeleiteten Atomrefraktionen zu stark streuten. Immerhin konnten wir einen in der Literatur angegebenen (inzwischen zurückgenommenen) Wert für das Brechungsvermögen von $GeCl_4$[2]) nach unserer Kurve als irrig erweisen. Es ergaben sich wohl deutliche Kurvenzüge, aber die Verschiedenheit von Haupt- und Nebengruppe kam nicht deutlich heraus. Die Atomrefraktion scheint doch eine komplexere Grösse zu sein, als man früher angenommen; vielleicht beim Kohlenstoff weniger als bei den Elementen mit höherer O.-Z.; denn die aus Alkylverbindungen abgeleiteten Atomrefraktionen von Blei und Zinn weisen einen ganz deutlichen Gang mit der Grösse der Alkylgruppen auf[3]). Eine anfänglich geplante Extrapolation des Wertes für die Atomrefraktion (aus Verbindungen mit unendlich kleinen Substituenten) wäre unsicher und unbefriedigend gewesen.

Auch der Zusammenhang zwischen dem Molekularvolumen der festen Dioxyde und der O.-Z. ergab kein klares Bild, weil die Dioxyde ganz verschiedene Raumgitter besitzen. Auffallend ist, dass die Mole-

---

[1]) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 338. 1926. [2]) DENNIS und HANCE, Z. anorgan. Chem. **122**, 265. 1922. Revidierter Wert siehe L.-B.-R.-S. 5. Aufl. I. Erg.-Bd. 1927 und Fussnote 1 auf folgender Seite. [3]) Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL. 5. Aufl. I. Erg.-Bd.

kularvolumina von Rutil, Kassiterit und Bleisuperoxyd, die teils zur Haupt-, teils zur Nebengruppe gehören, aber gleiches Raumgitter haben, als Funktion der O.-Z. aufgetragen, eine einwandfreie Gerade bilden, während wir bei den jetzt zu behandelnden Wärmetönungen ganz andere Verhältnisse finden.

Als wir die Untersuchungen an Elementen der IV. Gruppe fortsetzten und zur Bestimmung von Wärmetönungen übergingen[1]), die entschieden einfachere Grössen sind als Atomrefraktionen und Molekularvolumina, machten wir einen neuen Versuch, einen Zusammenhang mit der O.-Z. zu finden. Dass ein solcher vorhanden ist, war von vornherein wahrscheinlich; denn die O.-Z. ist nun einmal für ein Element die charakteristischste Grösse und die Bildungswärmen von vergleichbaren Verbindungen im gleichen Aggregatzustande sind direkt vergleichbare Energiegrössen. Allotropie stört hier viel weniger als bei den Molekularvolumina, denn der thermische Effekt der Allotropie übersteigt in seltenen Fällen die Versuchsfehler der meist grossen Bildungswärmen.

Dass die Bildungswärmen von Oxyden, Chloriden usw. periodische Funktionen der Atomgewichte sind, wie die Atomvolumina und andere Eigenschaften, ist seit Lothar Meyer u. a. längst bekannt. Aber den Versuch, in einer einzigen Gruppe des periodischen Systems vergleichbare thermochemische Daten mit der O.-Z. in direkte Beziehung zu setzen, ist unseres Wissens noch nicht gemacht worden, obwohl er nahe liegt und wie wir zu zeigen hoffen, aussichtsvoll ist.

Welche Verbindungen sind vergleichbar? Doch nur solche, die analog gebaut sind und von denen das variable Element der gleichen Gruppe angehört. CO_2, GeO_2, ThO_2 usw. sind vergleichbar, BaO_2, MnO_2, UO_2 hingegen weder untereinander, noch mit den vorgenannten Dioxyden. Man könnte für vergleichbare Verbindungen ein schönes, neues, griechisches Wort bilden, wie „homphyl“ oder „isogen“, vom gleichen Stamme; aber wozu die chemische Nomenklatur unnötig vermehren? Wir schlagen vor, den althergebrachten Ausdruck „homolog“ auch auf vergleichbare anorganische Verbindungen auszudehnen. Organische Homologe unterscheiden sich um $n \cdot CH_2$, anorganische um einen mehr oder weniger regelmässigen Zuwachs von einer gleichen Zahl von Protonen und Elektronen, wo mindestens der Zuwachs an freien Protonen im Kern und von Elektronen in den

[1]) Dr.-Diss. O. Schwartz, Braunschweig 1928.

Schalen ganz einfachen Gesetzen gehorcht; also liegen ähnliche Verhältnisse vor, und man kann den gleichen Ausdruck gebrauchen.

Die Zahl der wirklich sicher bekannten anorganischen Bildungswärmen ist, wie schon öfter hervorgehoben, auffallend klein. Das stellte sich dem einen von uns geradezu erschreckend deutlich dar, als er für den Ergänzungsband des L.-B.-R.-S. die anorganischen Wärmetönungen kritisch durchrechnen musste. In so und so viel Fällen muss man auf die Zahlen aus dem heroischen Zeitalter der Thermochemie (Berthelot, Thomsen) zurückgreifen, obwohl wir jetzt bessere Methoden und reinere Präparate zur Verfügung haben. Wo Berthelots und Thomsens Werte übereinstimmen, ist das eher verdächtig als ermutigend, da Berthelot oft mit einem zu grossen Wasserwert rechnete. Seine Messungen sind in bezug auf Versuchstemperatur und Endkonzentration der Lösungen nicht so homogen wie die Thomsenschen, so dass wir im Zweifelsfalle (bis auf die bekannten Ausnahmen) Thomsens Werten den Vorzug gaben. Die lange Vernachlässigung der experimentellen Thermochemie macht sich jetzt sowohl bei theoretischen Betrachtungen, wie den vorliegenden, als auch in so und so viel praktischen Betrieben unangenehm geltend, und es wird lange dauern, bis die grössten Lücken ausgefüllt sind, obwohl zur Zeit ein Anwachsen des Interesses für thermochemische Daten einzusetzen scheint. Die Thermochemie hat zwar grosse Fortschritte in der Methodik gemacht, ist aber den grösseren Fortschritten der präparativen anorganischen Chemie nicht gefolgt[1]).

In der IV. Gruppe des periodischen Systems, die uns besonders beschäftigt hat, liegen die Verhältnisse relativ günstig, was die Dioxyde und Chloride anbetrifft, ebenso in der II. Gruppe, wo noch die sehr sicher bestimmten Bildungswärmen von $MeCl_2, aq$ hinzukommen. Um das Bild nicht zu verwirren, sehen wir von einer Einbeziehung der (meist auch unsichereren) Daten für die Bromide, Jodide und Fluoride ab. Wo nichts Besonderes bemerkt ist, entnehmen wir die Zahlenangaben der 5. Aufl. des L.-B.-R.-S. (Hauptband und namentlich Erg.-Bd. I); mitunter kamen kleine Umrechnungen hinzu, namentlich bei den Chloriden und deren Lösungen, in einigen Fällen konnten neue Bestimmungen aus unserem Laboratorium benutzt werden, so bei ZnO und $SiCl_4$.

[1]) Vgl. hierzu den zusammenfassenden Artikel von Roth, Z. anorgan. Chem. 41, 397. 1928.

Beginnen wir mit der **ersten** Gruppe, so liegen die Verhältnisse hier zum Teil ungünstig, denn die Bildungswärmen sämtlicher Chloride der Hauptgruppe unterscheiden sich sehr wenig voneinander; von KCl an verläuft die Kurve fast linear (wie bekanntlich auch diejenige für die Ionenbeweglichkeiten!), so dass die kleinste Unsicherheit in den Daten für die Bildungswärmen die Kurve stark verschiebt. Etwas besser sieht es bei den Oxyden Me_2O aus, deren Bildungswärmen als Funktionen der O.-Z. in Fig. 1 dargestellt sind.

Tabelle 1. **Bildungswärmen von** Me_2O.

O.-Z.	Verbindung	Bildungswärme in kcal
3	Li_2O	143
11	Na_2O	98·8
19	K_2O	85—86
37	Rb_2O	83
55	Cs_2O	85
29	Cu_2O	40·8
47	Ag_2O	6·5
79	Au_2O	?

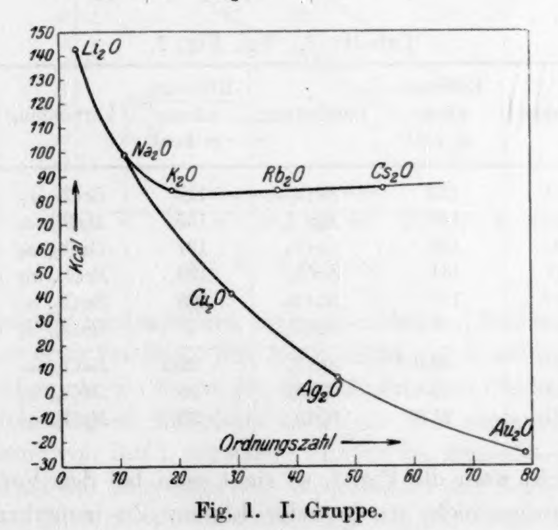


Fig. 1. I. Gruppe.

Die Kurve für die Nebengruppe mündet, wie Fig. 1 zeigt, deutlich beim **zweiten** Glied in die Kurve für die Hauptgruppe ein, wie wir auch bei den weiteren Gruppen sehen werden. Die Kurven verlaufen

so regelmässig, dass man versucht ist, die Nebenkurve bis zum Au_2O zu extrapolieren: es ergeben sich für die Bildungswärme des Aurooxyds etwa — 25 kcal. Der Wert müsste sich messen lassen. Unsicherer ist die Extrapolation auf das Oxyd des unbekannten, radioaktiven Alkalielements mit der O.-Z. 87, das EBLER als „Bunsenium“ gefunden zu haben glaubte. Möglicherweise ist seine Bildungswärme etwas grösser als diejenige von Rb_2O und Cs_2O.

Folgende Daten für die Bildungswärmen in der zweiten Gruppe halten wir für die besten, wobei vielleicht die Werte für die Strontiumverbindungen nicht ganz sicher sind; denn Strontium ist schwerer rein darzustellen als Barium. Wir haben die Linien daher näher an die Punkte für die betreffende Bariumverbindung gelegt. Ferner scheinen uns die Bildungswärmen von $ZnCl_2, aq$ und $CdCl_2, aq$ (RICHARDS und THOMSEN für die Bildungswärme von HCl, aq) sicherer zu sein, als die daraus abgeleiteten Werte für die Anhydride (die man übrigens direkt müsste messen können!). Denn die Lösungswärme von $CdCl_2$ wird wegen der Autokomplexität sehr stark von der Verdünnung abhängen, und reines, wasserfreies $ZnCl_2$ ist nicht leicht darzustellen. Benutzt sind THOMSENS Werte für 400 bzw. 500 H_2O.

Tabelle 2. Vgl. Fig. 2.

O.-Z.	Verbindung	Bildungswärme in kcal	Verbindung	Bildungswärme in kcal	Verbindung	Bildungswärme in kcal
4	BeO	135	$BeCl_2$	113	$BeCl_2, aq$	164
12	MgO	146	$MgCl_2$	153	$MgCl_2, aq$	189
20	CaO	152	$CaCl_2$	191	$CaCl_2, aq$	208
38	SrO	141	$SrCl_2$	198	$SrCl_2, aq$	209
56	BaO	133	$BaCl_2$	205	$BaCl_2, aq$	207
88	RaO	?	$RaCl_2$	?	$RaCl_2, aq$	?
30	ZnO	83·0[1]	$ZnCl_2$	99·3	$ZnCl_2, aq$	114·9
48	CdO	65	$CdCl_2$	93	$CdCl_2, aq$	95·9
80	HgO	21·5	$HgCl_2$	53	$HgCl_2, aq$	50

Überblickt man die Fig. 2, so sieht man bei den Verbindungen der Hauptgruppe recht regelmässige Linien. Zu bemerken ist, dass die Bildungswärmen bei CaO und $CaCl_2$ durch ein deutliches Maximum gehen, dass die Kurven für die Nebengruppe hier deutlich beim

[1]) ROTH und CHALL, Z. Elektrochem. 34, 185. 1928.

zweiten Glied der Hauptgruppe, beim Magnesium, in die Kurvenzüge der Hauptgruppe einmünden, dass also das erste Glied, das Beryllium, mit seiner unentwickelten Achterschale nicht nur chemisch, sondern auch thermochemisch aus der Reihe herausfällt.

Nur bei den Strontiumverbindungen treten kleine Abweichungen vom regelmässigen Kurvenzug auf, die wir zunächst auf Unsicherheiten in den Messungen schieben möchten.

Es erscheint nicht allzu vermessen, wenn man aus dem Kurvenzug der Hauptgruppe die Bildungswärmen für Radiumverbindungen

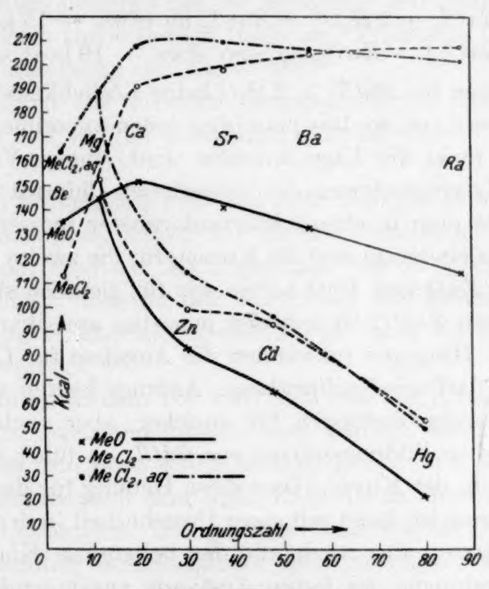


Fig. 2. II. Gruppe.

(O.-Z. 88) ungefähr extrapoliert. Es ergeben sich für *RaO* etwa 115 kcal, für $RaCl_2$, *aq* etwa 200 kcal. Für $RaCl_2$ selbst wagen wir keine Voraussage zu machen, da die Kurve für die anhydrischen Chloride vielleicht bei $BaCl_2$ ein flaches Maximum aufweist. Wir vermuten, dass die Lösungswärme von $RaCl_2$ schwach negativ ist, dass also die negative Lösungswärme des Bihydrats die Hydratation des Anhydrids überkompensiert. Also müsste die Löslichkeit des Bihydrats stark mit der Temperatur ansteigen und müsste es leichter zu entwässern sein, als die Bihydrate von Strontium- und Bariumchlorid. Das geht gut damit zusammen, dass die Hydratationswärmen der anhydrischen Chloride

zum Bihydrat vom Strontium zum Barium schwach abnehmen, die Lösungswärmen der Bihydrate aber stark:

$$[SrCl_2] \rightarrow [SrCl_2 + 2\,H_2O] = +\,9 \text{ kcal};$$
$$[SrCl_2 + 2\,H_2O] \rightarrow SrCl_2, aq \quad = +\,5 \quad ,,$$
$$[BaCl_2] \rightarrow [BaCl_2 + 2\,H_2O] = +\,7 \quad ,,$$
$$[BaCl_2 + 2\,H_2O] \rightarrow BaCl_2, aq = -\,5 \quad ,,$$

Danach könnte man für

$$[RaCl_2] \rightarrow [RaCl_2 + 2\,H_2O] \text{ etwa } +\,5 \text{ kcal}$$

und für

$$[RaCl_2 + 2\,H_2O] \rightarrow RaCl_2, aq \text{ etwa } -\,15 \text{ kcal},$$

für $[RaCl_2] \rightarrow RaCl_2, aq$ also etwa $-\,10$ kcal schätzen.

Leider liegen für $RaCl_2 + 2\,H_2O$ keine Löslichkeitsbestimmungen in reinem Wasser vor, so dass man ohne jeden experimentellen Anhalt ist. Ob man je in die Lage kommen wird, unsere Voraussagen zu prüfen? Die Lösungswärmen des wasserfreien Chlorids und seines Bihydrats müsste man in einem Mikrocalorimeter messen können.

Nicht ganz eindeutig sind die Kurven für die zweite Nebengruppe. Die Daten für ZnO und HgO halten wir für ziemlich sicher: die Bildungswärme von ZnO[1]) ist mit den neuesten amerikanischen Daten fast identisch. Hingegen schwanken die Angaben für CdO erheblich, dieser Wert bedarf der Nachprüfung. Anfangs hielten wir alle Werte für die Cadmiumverbindungen für unsicher, aber auch die von Richards gemessene Bildungswärme von $CdCl_2, aq$ führt zu einer deutlichen Hebung in der Kurve. Dass diese Hebung für das anhydrische $CdCl_2$ so übergross ist, kann mit einer Unsicherheit in der Bestimmung der Lösungswärme, aber auch mit der bekannten Komplexität der Cadmiumverbindungen im festen Zustande zusammenhängen. Hier möchten wir den Physikern das Wort lassen.

Für die so interessante und mannigfaltige dritte Gruppe liegen leider nur je drei Daten für die Bildungswärmen der Chloride und Oxyde aus der Hauptgruppe vor, so dass man je einen Zweig der Kurven ziemlich sicher zeichnen kann: sie ähneln denen für die IV. Gruppe (siehe Fig. 3). Aus den Nebengruppen liegt leider nur je ein einziger (und nicht immer sicherer) Wert vor, so dass man die Selbstverständlichkeit, dass die Kurven beim Aluminium, nicht beim Bor in die Hauptkurven einmünden, nicht beweisen kann. Eine Selbstverständlichkeit ist es, denn das Bor unterscheidet sich vom

[1]) Roth und Chall, loc. cit.

Aluminium, Scandium usw. weit stärker als das Beryllium vom Magnesium, Calcium usw.

Die Elemente der III. Gruppe sind jetzt zugänglicher als früher, so dass die Möglichkeit besteht, die Bildungswärmen der wichtigsten Verbindungen (Oxyde, Chloride und deren Lösungen) mit reineren Präparaten nachzuprüfen. Zunächst sind die Lücken enorm: für Gallium liegt überhaupt noch kein Wert vor, für Indium nur diejenigen für die Chloride, vom dreiwertigen Thallium sind unsere Kenntnisse ganz gering, ebenso von den „seltenen Erden", wo die wenigen vorliegenden Zahlen überdies der Nachprüfung bedürfen. Diese Werte haben besonderes theoretisches Interesse. Tritt eine Oszillation oder eine glatte Fortsetzung der Kurve auf?

Wir kommen zur vierten Gruppe, die uns hauptsächlich beschäftigt hat und die der Ausgangspunkt für unsere Betrachtungen gewesen ist.

Folgende Bildungswärmen, auf feste Dioxyde und flüssige Tetrachloride umgerechnet, halten wir für die sichersten. Wir bemerken von vornherein, dass die Bildungswärme von ZrO_2 so stark aus der Kurve herausfällt, dass uns der Wert, nach den Erfahrungen mit den anderen Gruppen, unsicher erscheint. Er muss auf alle Fälle nachkontrolliert werden.

Die Bildungswärmen von CO_2 und von $ThCl_4$ mussten auf einen anderen Aggregatzustand umgerechnet werden, was bei CO_2 sicherer ist als bei dem sehr hoch schmelzenden $ThCl_4$. Wir schätzten dessen Schmelzwärme, da nach dem L.-B.-R.-S. die molaren Schmelzwärmen von hochschmelzenden Halogeniden (mit starker Streuung) etwa $0{\cdot}0054 \times$ absoluten Schmelzpunkt kcal betragen, $ThCl_4$ aber bei 765° C schmilzt, zu 6 kcal, bemerken aber, dass eine Unsicherheit des Resultats höchstens die (geschätzten) Werte für die Bildungswärmen der (flüssigen) Tetrachloride von Zirkon und Hafniun tangiert, die Kurve aber in ihrem unteren Verlauf kaum anders wird.

Der Verlauf der Kurve für die Bildungswärmen der festen Dioxyde ist (vgl. Fig. 3) (bis auf den gänzlich herausfallenden Wert für ZrO_2) so regelmässig, das Einmünden der Nebenkurve in die Hauptkurve beim zweiten Vertreter der Gruppe, dem Silicium, nicht beim ersten, dem Kohlenstoff, so deutlich, dass man die unbekannte Bildungswärme des GeO_2 ziemlich sicher zu 170 kcal interpolieren kann. Leider standen uns nicht genügende Mengen von metallischem Germanium zur Verfügung, um den Wert zu messen; wir hoffen, das nachholen

Tabelle 3.

O.-Z.	Verbindung fest	Bildungs-wärme in kcal	Verbindung flüssig	Bildungs-wärme in kcal
6	CO_2	100	CCl_4	25·4
14	SiO_2	191	$SiCl_4$	138
22	TiO_2	218	$TiCl_4$	etwa 180
40	ZrO_2	(178)?	$ZrCl_4$	?
72	HfO_2	?	$HfCl_4$	?
90	ThO_2	328	$ThCl_4$	294
32	GeO_2	?	$GeCl_4$	?
50	SnO_2	138·2	$SnCl_4$	127
82	PbO_2	65	$PbCl_4$	?

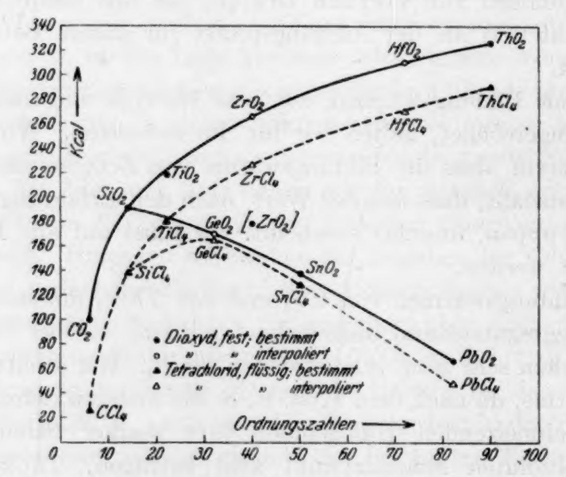


Fig. 3. IV. Gruppe.

zu können. Ferner kann man die Bildungswärmen von ZrO_2 und HfO_2 schätzen, nämlich 266 bzw. 310 kcal. Wir sind gespannt, ob unsere Voraussage beim ZrO_2, dessen Bildungswärme wir hoffen messen zu können, ungefähr zutreffen wird.

Nicht ganz so klar liegen die Verhältnisse bei den Tetrachloriden. Diejenige von $SiCl_4$ haben wir nachgemessen und 138 kcal gefunden, während BERTHELOT als Näherungswert 128 angibt.

$SiCl_4$ wurde in eine komplizierte, mit P_2O_5 lange getrocknete Vorlage destilliert, der Vorlauf verworfen, ein Teil der Hauptfraktion in ein Pyknometer, ein anderer in den Zylinder des kleinen Pulfrich, der Rest in Glaskirschen aufgefangen, so dass von der gleichen, ganz trockenen und klaren Probe die Dichte, der Brechungs-

exponent und die Hydrolysierungswärme gemessen wurde. Das spez. Gewicht, bezogen auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum, war zwischen 16° und 22° mit einer Unsicherheit von etwa 0·0001 durch die Formel darzustellen:

$$s_t = 1{\cdot}48068 - 0{\cdot}000209 \cdot (t - 20).$$

n_D ergab sich zu 1·41448 — 0·000458 · (t — 20) (Unsicherheit der Formel 1 · 10^{-5}).

Hydrolysiert wurde in einem Porzellanbecher mit gläsernem Propellerrührer und einem sehr sorgfältig kalibrierten BECKMANN-Thermometer[1]). Der Wasserwert betrug nur 128 g und wurde elektrisch mit einer Unsicherheit von 0·05 bestimmt. Dabei stellte es sich heraus, dass man nur dann konstante und reproduzierbare Werte erhielt, wenn man den Luftmantel, der das Calorimeter umgab, der seinerseits einen zweiten Luftmantel und einen grossen Wassermantel um sich hatte, auf ganz konstanter Temperatur hielt. Das geschah dadurch, dass man einen Luftstrom von konstanter Zimmertemperatur hindurchpresste[2]). Nach dem Zerbrechen der Glaskirsche und Ausspülen durch einmaliges Hochsaugen von Calorimeterwasser wurde wie üblich der Gang der Nachperiode bestimmt und die gebildete Menge HCl festgestellt[3]). Als Mittel dreier Versuche ergab sich pro Mol eine Hydrolysierungswärme von 70·1 ± 0·15 kcal. Um die Bildungswärme berechnen zu können, musste der Energieunterschied zwischen der gebildeten kolloiden und wasserhaltigen Kieselsäure und Quarz bekannt sein. ROTH und CHALL hatten (loc. cit.) den Unterschied von Quarz und der bei der Zersetzung von Wollastonit mit Salzsäure entstehenden kolloiden, wasserhaltigen Kieselsäure dadurch bestimmt, dass beide Körper bei 50° in 20%iger Flusssäure gelöst wurden. Der dort gefundene Unterschied von 3·44 kcal wurde auch hier benutzt; als Bildungswärme von Quarz aus krystallinem Silicium wurden 191·0 kcal eingesetzt. Dann ist die Bildungswärme von flüssigem $SiCl_4$ = —70·09 — 3·44 — 136·76 (entspr. 2 H_2O) + 191·0 + 157·24 (entspr. 4 HCl, aq) = + 138·0. Die Unsicherheit mag 1 kcal betragen, sicher nicht viel mehr.

Die Unsicherheit der Bildungswärme von $TiCl_4$ ist wohl etwas grösser, denn man kennt den Unterschied im Energieinhalt zwischen der bei der Hydrolyse von $TiCl_4$ und der Verbrennung von Ti in der Bombe gebildeten Modifikationen von TiO_2 nicht; wir haben ihn als wesentlich kleiner als bei SiO_2 angenommen. In der Nebengruppe fehlt leider der Wert für $PbCl_4$. Unsere Versuche, die Substanz in genügender Menge darzustellen, schlugen fehl: sie zersetzte sich stets spontan in $PbCl_2 + Cl_2$, eine Reaktion, die jedenfalls sehr stark exotherm ist. Wir nahmen schätzungsweise + 40 kcal für diese sehr heftig

[1]) Das Thermometer war ┌┘-förmig gebogen, um Platz für den Rührer und zum Operieren zu gewinnen, was sich durchaus bewährt. Das von uns sorgfältig durchkalibrierte Thermometer besass nur geringe Fehler; die Skala erlaubte, 0·0005° sicher zu schätzen. Hersteller Max Tischer & Co., Ilmenau. [2]) Nach Versuchen mit Herrn cand. chem. BÜCHNER. [3]) Da beim Abbrechen der Kirschen eine kleine Menge $SiCl_4$ verloren ging, wurde nicht die eingewogene Menge, sondern die um etwa 2‰ bis 4‰ geringere, aus der Titration der gebildeten Salzsäure berechnete in Rechnung gesetzt.

verlaufende Reaktion an und erhielten so für die Bildungswärme von $PbCl_4$ knapp + 50 kcal. Der Wert ist selbstverständlich mit einer sehr grossen Unsicherheit behaftet, die aber für den Zug der Kurve verhältnismässig wenig ausmacht: denn ihr Angelpunkt, die Bildungswärme von $SnCl_4$, ist von THOMSEN und ANDREWS übereinstimmend gefunden. Benutzt man die Nebenkurve zur Interpolation der Bildungswärme von $GeCl_4$, so erhält man etwa 165 kcal. Die Unsicherheit dieses Wertes abzuschätzen ist schwer. Aber wir können ihn indirekt stützen, da wir die Hydrolysierungswärme von $GeCl_4$ zu GeO_2, aq bestimmen konnten: die Lösungswärme von GeO_2 kann man aus dem von CL. WINKLER bestimmten Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit approximativ ableiten.

$GeCl_4$ wurde wie üblich durch Destillation der salzsauren Lösung von GeO_2 im Chlorstrom hergestellt, mit Quecksilber geschüttelt und mehrmals destilliert, zuletzt in dem für das $SiCl_4$ beschriebenen Apparat. Das spez. Gew. wurde mit wenig Substanz unter Paraffinöl bestimmt, wir fanden bei 19·5° 1·886. n_D war bei 22·5° 1·4644, ein wenig höher, als DENNIS mit dem ABBEschen Totalrefraktometer gefunden hat.

Es konnte nur eine sichere Bestimmung der Hydrolysierungswärme ausgeführt werden, weil bei den weiteren Versuchen zu viel Substanz angewendet worden war, so dass keine klaren Lösungen entstanden und der Versuch wegen des zu langsamen Inlösunggehens von GeO_2 abgebrochen werden musste (es war kein Gang der Nachperiode zu bestimmen, die entstehende kolloide Lösung war undefiniert). Dieser eine Versuch aber verlief ganz einwandfrei[1]), es ergaben sich pro Mol 22·5 kcal. Da die Lösungswärme — 2·6 kcal beträgt, würde man für die Reaktion:

$$GeCl_4 \text{ (flüss.)} + 2\,H_2O + aq = GeO_2 \text{ (fest)} + 4\,HCl, aq + 25 \text{ kcal}$$

finden. Berechnet man mit diesem Wert und der von uns abgeleiteten Bildungswärme von GeO_2 (+ 170 kcal) rückwärts die Bildungswärme von $GeCl_4$, so erhält man 170 + 157 — 25 — 137 = + 165 kcal, also einen Wert, der mit dem von uns (vorher!) geschätzten identisch ist!

Danach scheint an den von uns rein empirisch gefundenen Gesetzmässigkeiten doch etwas Wahres zu sein. Weitere Versuche müssen das erweisen. Vielleicht äussern sich inzwischen die Atomphysiker über die Möglichkeit, die gefundenen Gesetzmässigkeiten aus dem Feinbau der Atome und Moleküle zu erklären.

[1]) Das nichtadiabatische Calorimetrieren hat den grossen Vorteil, dass man, unabhängig von der Grösse und dem Vorzeichen der Temperaturänderung, für die spezifische Gangänderung (die Konstante k in der NEWTONschen Abkühlungsformel) einen konstanten Wert finden muss; und diese wichtige Kontrolle war bei unserem Versuch mit $GeCl_4$ erfüllt!

Braunschweig, 2. April 1928.

Über die Oberflächenspannung eines Gemisches von Äthylalkohol und Wasser. I.

Von

K. I. Alekseewa.

(Eingegangen am 20. 3. 28.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

Zweck dieser Arbeit ist die Untersuchung der Oberflächenspannung von Alkohol-Wassergemischen bei geringer Konzentrationsänderung. Zu diesen Untersuchungen führten die Arbeiten A. R. Colleys, welcher beim Messen des Brechungsindex elektromagnetischer Wellen in Flüssigkeitsgemischen fand, dass dieser Brechungsindex sich nicht gleichmässig der Konzentration entsprechend verändert, sondern bei einigen bestimmten Konzentrationen Sprünge aufweist, was offensichtlich auf komplizierte molekulare Vorgänge, die hierbei in den Flüssigkeitsgemischen entstehen, hinweisen würde[1]).

Zusammenhängend hiermit wäre es interessant, den Verlauf der Oberflächenspannungsveränderungen der Lösungen unter dem Einflusse elektromagnetischer Wellen und ohne diesen zu untersuchen[2]). Diese Arbeit ist der erste Teil der vorgenommenen Untersuchungen.

Die Untersuchungen wurden mit Konzentrationen von 99·7% bis 87% angestellt, bei Veränderungen von ungefähr 0·1%. Dem Zwecke der Arbeit entsprechend, brauchte man nicht den absoluten Wert der Oberflächenspannung α zu messen, sondern es genügte, den Wert irgendeiner Funktion von α zu messen, welche sich stetig mit α ändert. Als geeignet erwies sich die von Cantor[3]) ausgearbeitete Methode des maximalen Druckes in kleinen Blasen, die in verschiedenen Varianten von vielen Forschern benutzt wird[4]).

---

[1]) A. R. Colley, Physikal. Ztschr. **10**, 663. 1909. [2]) Die Idee dieser Untersuchung gehört A. R. Colley selbst. [3]) Cantor, Ann. Phys. **47**, 399. 1892. [4]) Whatmough, Z. physikal. Chem. **39**, 129. 1901. Feustel, Ann. Phys. **16**, 61. 1905. Rehbinder, Z. physikal. Chem. **111**, 447. 1924.

Die Bedingungen des Versuchs konnten so eingerichtet werden, dass sie sich nicht viel von denjenigen unterschieden, die CANTORS Theorie zugrunde liegen, und bei deren Ausführung die Oberflächenspannung α sich proportional dem Drucke p erweist.

Das allgemeine Schema der Versuchsanordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich, wo die Apparatur I, welche für Anfangsmessungen und für Voruntersuchungen der Capillaren diente, abgebildet ist. Trotz ihrer grossen Einfachheit stellte es sich heraus, dass sie eine Genauigkeit der Messungen bis 0·1% zulässt.

Als Manometer wurde eine gute Bürette benutzt, welche mit einer Pipette von 100 cm³ Inhalt durch einen Gummischlauch vereinigt war. Wasser diente als Manometerflüssigkeit. D_1, D_2 und D_3 sind Hähne

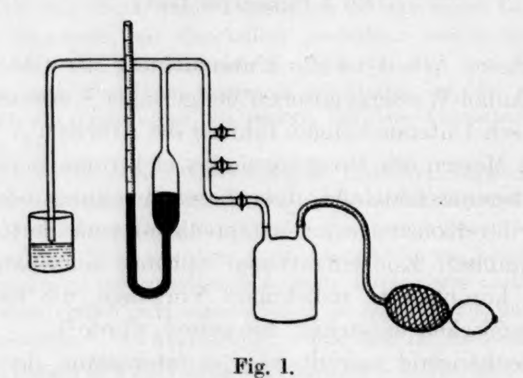


Fig. 1.

zum feineren Regulieren des Luftzuflusses. Der Druck wurde an der letzten Luftblase bestimmt, welche aus der in die zu untersuchende Flüssigkeit gesenkten Capillare heraustrat. Statt der Höhendifferenz in beiden Schenkeln wurde die Differenz zwischen dem anfänglichen Stand und der Hubhöhe in der Bürette gemessen, da diese Differenzen wegen der zylindrischen Form des breiten Gefässes einander proportional sind. Der Hochstand in der Bürette wurde durch die Zahl der Teilstriche an dieser ausgedrückt, deren Werte ungefähr 1·5 mm waren.

Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem dreihalsigen zylindrischen, gläsernen Gefässe. In die mittlere Öffnung wurde das Capillarrohr eingeführt, in der einen Seitenöffnung befand sich das Thermometer, in der anderen ein Rührer. Durch letztere Öffnung wurden mittels einer Bürette gleiche Quanten von 60%igem Alkohol

zwecks Veränderung der Konzentration des zu untersuchenden Alkohols eingegossen. Das Gefäss wurde statt in einen Thermostatin einen grossen mit Wasser gefüllten Krystallisator versenkt, mittels dessen es gelang, eine konstante Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit zu unterhalten.

Ein Teil der Messungsresultate, die mit der Apparatur I erhalten wurden, ist auf Fig. 2 verzeichnet. Tabelle 1 zeigt ein Beispiel der Aufzeichnungen und der Berechnungen der Versuche.

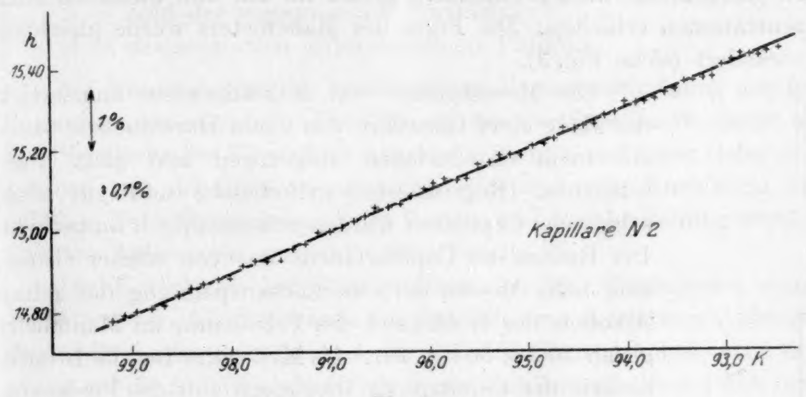


Fig. 2.

Tabelle 1.

Nr.	t Luft	t Alkohol	K	Manometerablesungen 1	Manometerablesungen 2	δh	Δh	h
0	26·3	23·8	99·20	8·73	8·72	— 0·164	0·000	14·78
1	26·3	23·8	99·07	8·71	8·71	— 0·164	— 0·007	14·79
2	26·3	23·8	98·94	8·70	8·69	— 0·164	— 0·013	14·80
3	26·3	23·8	98·80	8·67	8·68	— 0·164	— 0·020	14·81
4	26·3	23·8	98·67	8·66	8·66	— 0·164	— 0·026	14·82
5	26·3	23·8	98·53	8·63	8·63	— 0·164	— 0·033	14·84
6	26·2	23·8	98·40	8·61	8·61	— 0·164	— 0·039	14·86
7	26·2	23·8	98·27	8·59	8·59	— 0·164	— 0·046	14·87
8	26·2	23·8	98·13	8·57	8·57	— 0·164	— 0·052	14·88
9	26·2	23·8	98·01	8·56	8·56	— 0·164	— 0·059	14·89
10	26·0	23·8	97·88	8·53	8·53	— 0·164	— 0·065	14·91

K = Konzentration.
Δh = Korrektion des Niveaus infolge Hinzugiessens der Flüssigkeit.
δh = Korrektion des Niveaus infolge der Tiefensenkung der Capillare.
Anfangsniveau des Wassers im Manometer — 23·67.

Weitere Messungen wurden mit der Apparatur II ausgeführt. Das Flüssigkeitsniveau im Manometer wurde mittels eines Kathetometers bis auf 0·01 cm genau gemessen. Das Wasser im Manometer wurde durch Petroleum ersetzt, damit die Wasserdämpfe nicht in Berührung mit der Oberfläche des Alkohols kamen. In den Krystallisator wurde an Stelle des Wassers Vaselinöl gegossen. Die Messungen wurden an jedem Punkte zuerst mit einer, dann, ohne die Konzentration zu verändern, mit einer anderen Capillare vorgenommen, so dass wir Messungsergebnisse zweier Capillaren genau für ein und dieselben Konzentrationen erhielten. Die Form des Manometers wurde gleichfalls verändert (siehe Fig. 3).

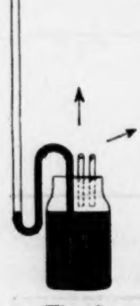


Fig. 3.

Die Messcapillare war folgenderweise angefertigt: das Ende einer Glasröhre von 6 mm Durchmesser wurde zu einem Capillarfaden ausgezogen und glatt abgeschnitten. Regelmässige zylindrische und gut abgeschnittene Capillaren wurden mikroskopisch ausgesucht. Der Radius des Capillarfadens war von solcher Grösse, dass beim Messen der Oberflächenspannung des reinen Alkohols der Hochstand des Petroleums im Manometer gleich 20 bis 30 cm war. Als Kriterium für die Brauchbarkeit der Capillare zu Messungen galt die Forderung, dass die Capillare unter sonst gleichen Bedingungen immer die gleichen Werte aufwies (in den Grenzen der Versuchsgenauigkeit). Es wurde beobachtet, dass die Öffnungen der Capillare, welche aus dem uns zur Verfügung stehendem Glase angefertigt waren, sich mit der Zeit verengten. Während einer Beobachtungsserie (1 bis 2 Tage) blieben die Durchmesser der Capillare jedoch unverändert. Für die Messungen wurde Äthylalkohol (Staatsmonopol) benutzt, welcher — nach Entwässerung mittels Ätzkalkes — über wasserfreiem Kupfervitriol destilliert, dann zum zweiten Male destilliert wurde, bis schliesslich ein Alkohol von der ungefähren Gewichtskonzentration 99·7% resultierte. Ausser dieser zweifachen Destillation wurde der Alkohol keiner weiteren chemischen Reinigung unterworfen.

Die Dichte des Alkohols wurde am Anfang und am Ende der Beobachtungsserie mittels eines Pyknometers bestimmt, die der Dichte entsprechende Konzentration nach den Tabellen von Landolt berechnet. Die Konzentration für jeden besonders zu messenden Punkt

bestimmte man graphisch an einer Kurve, welche nach der Formel

$$A = \frac{M k_0 + n m k_1}{M + n m}$$

angelegt war.

M = Anfangsgewicht des Alkohols.
k_0 = Anfangskonzentration des Alkohols.
m = Gewicht einer zugegossenen Portion des Gemisches.
k_1 = Konzentration des zugegossenen Gemisches.
n = Zahl der zugegossenen Portionen.
A = Konzentration jedes einzelnen Punktes.

Die Messungen bei der beschriebenen Versuchsanordnung wurden folgenderweise angestellt: Die Öffnung der Capillare wurde zuerst an der Oberfläche der Flüssigkeit eingestellt, alsdann auf 3 mm tiefer verschoben (bei der Berechnung wurde entsprechende Korrektion beachtet). Nach Hinzugiessen jeder Portion und Durchmischung wurden mehrere Ablesungen gemacht (siehe Tabelle 2).

Die Korrektion des Flüssigkeitsniveaus für Hinzugiessen neuer Portionen von Alkohol wurde aus der Differenz der letzten Ablesung dieser Beobachtungsserie und der für denselben Alkohol, aber mit einem auf die Anfangstiefe verschobenen Capillare erhaltenen Ablesung bestimmt.

Um einer Temperaturerhöhung vorzubeugen, die beim Hinzugiessen des 60%igen Alkohols zu dem zu untersuchenden Alkohol mit dessen Anfangskonzentration entsteht, wurde ersterer gekühlt, so dass die Wärmemenge, die beim Hinzufügen neuer Portionen Alkohol entstand, auf die Erwärmung letzterer bis zur gegebenen Temperatur aufging. Nach den Tabellen von Landolt für die Wärmetönung beim Mischen von Alkohol und Wasser konnte berechnet werden, dass die zugegossene Mischung in unserem Falle eine um 6° niedrigere Temperatur haben müsste, als die des zu untersuchenden Alkohols.

Die Korrektion für geringe Temperaturschwankungen wurde nach dem Temperaturkoeffizienten berechnet, dessen Grösse durch besondere Messungen bestimmt wurde und mit den Werten der Landoltschen Tabellen übereinstimmte. Dichtigkeitsveränderungen der manometrischen Flüssigkeit wurden nicht in Betracht gezogen, da ihre Grössen ausserhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler lagen.

Nach der beschriebenen Methode wurden Messungen der Oberflächenspannung des Alkohols von 99·7% bis 87% gemacht.

Fig. 4 zeigt ein Beispiel der Messungen, die mit zwei Capillaren gleichzeitig für Konzentrationen von 97·9% bis 95% ausgeführt wurden. Tabellen 2 und 3 zeigen die Anordnung der Aufzeichnungen und Berechnungen der Beobachtungen.

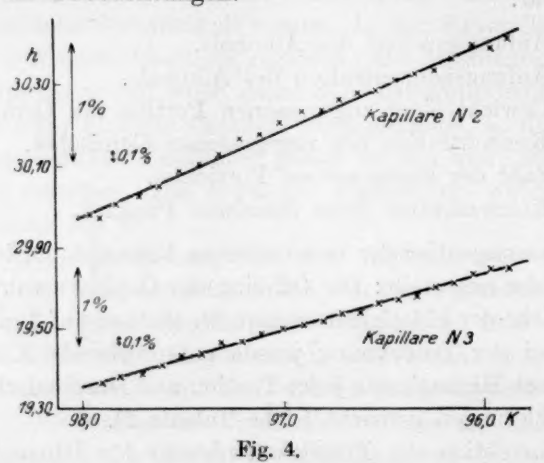


Fig. 4.

Tabelle 2.

Nr.	Capillare Nr. 2				Capillare Nr. 3			
	t	Manometerablesungen			t	Manometerablesungen		
		1	2	3		1	2	3
0	16·60	31·97	31·97	31·97	16·60	21·36	21·36	21·36
1	16·61	32·01	32·01	—	16·61	21·39	21·38	—
2	16·61	32·04	32·04	—	16·61	21·40	21·40	—
3	16·62	32·07	32·07	—	16·62	21·43	21·43	—
4	16·62	32·13	32·11	32·11	16·62	21·46	21·46	—
5	16·62	32·14	32·14	—	16·62	21·47	21·48	21·47

Tabelle 3.

Nr.	K	t Alkohol	Δh	Capillare Nr. 2 Manometerablesungen (mittlere)	Temperaturkorrektion auf 16·6°	h	Capillare Nr. 3 Manometerablesungen (mittlere)	Temperaturkorrektion auf 16·6°	h
0	97·90	16·60	0·000	31·970	—	29·98	21·360	—	19·37
1	97·80	16·61	− 0·009	32·010	+ 0·001	30·01	21·385	+ 0·001	19·38
2	97·70	16·61	− 0·018	32·040	+ 0·001	30·03	21·400	+ 0·001	19·39
3	97·60	16·62	− 0·027	32·070	+ 0·002	30·05	21·430	+ 0·001	19·41
4	97·50	16·62	− 0·036	32·117	+ 0·002	30·09	21·460	+ 0·001	19·43
5	97·40	16·62	− 0·045	32·140	+ 0·002	30·10	21·473	+ 0·001	19·43

Eine andere Reihe von Beobachtungen ist auf Fig. 5 dargestellt (von 99·5% bis 97·4%). In Tabelle 4 finden sich die zugehörigen Erklärungen.

Zum Vergleich der mit beiden Capillaren erhaltenen Resultate wurden die Ergebnisse der Capillare Nr. 2 mit einem bestimmten kon-

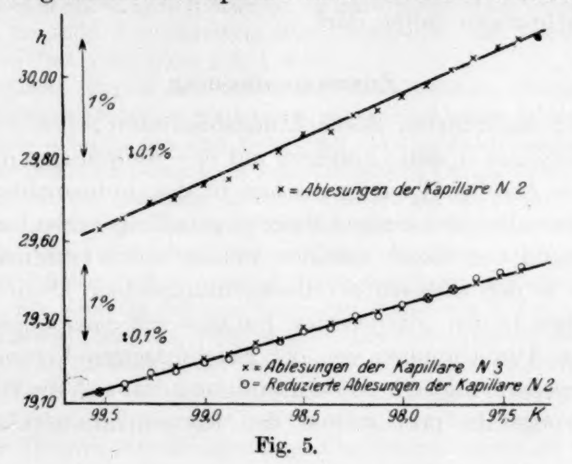


Fig. 5.

Tabelle 4.

Nr.	K	h_2	h_3	$h_2 \cdot \gamma$	Interpolierte Ablesungen der Capillare Nr. 3	Abweichungen der Ablesungen der Capillare Nr. 3 von der Interpolationskurve	Abweichungen der reduzierten Ablesungen der Capillare Nr. 2 von der Interpolationskurve
0	99·53	29·625	19·128	19·130	19·130	− 0·002	0·000
1	99·39	29·655	19·135	19·149	19·148	− 0·013	+ 0·001
2	99·27	29·694	19·164	19·174	19·167	− 0·003	+ 0·007
3	99·14	29·704	19·192	19·181	19·185	+ 0·007	− 0·004
4	90·01	29·738	19·210	19·203	19·203	+ 0·007	0·000
5	98·88	29·750	19·217	19·211	19·219	− 0·002	− 0·008
6	98·75	29·783	19·245	19·232	19·239	+ 0·006	− 0·007
7	98·62	29·816	19·256	19·253	19·257	− 0·001	− 0·004
8	98·50	29·861	19·287	19·282	19·273	+ 0·014	+ 0·009
9	98·37	29·865	19·299	19·285	19·293	+ 0·006	− 0·008
10	98·24	29·908	19·307	19·317	19·310	− 0·003	+ 0·007
11	98·12	29·920	19·324	19·320	19·326	− 0·002	− 0·006
12	97·99	29·953	19·332	19·342	19·344	− 0·012	− 0·002
13	97·87	29·980	19·359	19·359	19·363	− 0·004	− 0·004
14	97·75	30·017	19·381	19·383	19·379	+ 0·002	+ 0·004
15	97·63	30·050	19·399	19·404	19·397	+ 0·002	+ 0·007
16	97·51	30·077	19·411	19·422	19·412	− 0·001	+ 0·010
17	97·39	30·096	19·428	19·434	19·428	0·000	+ 0·006

$$\gamma = \frac{h_3}{h_2} = 0{\cdot}64563.$$

stanten Koeffizienten γ (Kolumne 4) multipliziert und dann die Abweichungen der Capillare Nr. 3 und die erwähnten Ergebnisse der Capillare Nr. 2 (Kolumne 6 und 7) von der Interpolationsgeraden berechnet. Diese Ablenkungen sind nicht grösser als 0·07% der zu messenden Grösse, was in diesem Falle als Mass der erzielbaren Genauigkeit der Beobachtungen gelten darf.

Zusammenfassung.

An den angeführten Beobachtungsresultaten sehen wir, dass die Druckänderungen in den Capillaren mit den Änderungen der Konzentration des Alkohol-Wassergemisches in den untersuchten Konzentrationsintervallen von einigen Prozent geradlinig verlaufen. Einzelne Abweichungen von dieser Geraden weisen nichts systematisches auf und liegen in den Grenzen der Beobachtungsfehler. Somit ist anzunehmen, dass in den untersuchten Punkten mit einer Genauigkeit bis 0·1% keine Abweichungen von der gleichmässigen Veränderung der Oberflächenspannung zu bemerken sind, und dass sich die Oberflächenspannung ungefähr proportional den Konzentrationsveränderungen verändert.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Dr. E. Bogoslowsky für die Anregung und die Leitung dieser Untersuchung meinen Dank auszusprechen.

Rostow a. Don, Physikal. Institut der Nordkaukasischen Universität.

Bücherschau.

The Properties of Silica, by R. B. Sosman. An introduction to the properties of substances in the solid non-conducting state. 856 Seiten. The Chemical Catalog Company, New York 1927. Preis geb. $ 12.50.

Der Verfasser, Mitglied des wissenschaftlichen Stabes am Geophysikalischen Institut der Carnegie-Stiftung in Washington, ist schon seit langen Jahren durch seine ausgezeichneten Arbeiten auf dem Gebiet der Gleichgewichtsuntersuchungen an Kieselsäure und Silicaten bekannt. In dem vorliegenden umfangreichen Werke fasst er alles zusammen, was sich in der Literatur wie auch aus den tiefgründigen Untersuchungen des genannten Forschungsinstituts über die Eigenschaften der freien Kieselsäure in ihren verschiedenen Formen findet. Das Buch hat eine grosszügige monographische Anlage und ist in seiner Art in der physikalisch-chemischen Literatur einzig. Ein Vergleich mit dem klassischen Werke von H. Lechatelier „La Silice et les Silicates" lehrt uns, welch ein gewaltiger Fortschritt seit etwa 20 Jahren auf dem Gebiet der Anwendung der Gleichgewichtslehre auf das System SiO_2 erzielt worden ist. Nicht nur sind die Stabilitätsuntersuchungen in diesem so sehr ververwickelten System sehr eingehend und sorgfältig beleuchtet; nicht allein sind die verschiedenen Theorien über die molekularen Ungleichgewichte bei der Umwandlung des Cristobalits ausführlich im Sinne der Smitsschen Theorie der Allotropie dargelegt. Der Reiz des Buches liegt vielmehr in der hohen und von der Persönlichkeit des Verfassers getragenen Anschauung vom Wesen der krystallisierten Materie überhaupt und in der tiefgründigen Art, wie das Problem der atomistischen Konstitution des Siliciumdioxydes behandelt ist. Die eigenen, sehr eingehenden Gedanken des Autors werden in den Vordergrund des Interesses gerückt. In weiterer Ausführung seiner bereits vor längeren Jahren im Journal of the Franklin Society geäusserten Gedanken über die Aggregation der SiO_2-Moleküle zu langen Fäden und Ketten gelingt es Sosman, die Eigenschaften des Kieselglases zu erklären. Besonders wichtig ist aber fernerhin die Bestätigung vieler von ihm nach seiner Theorie vorausgesagten Eigenschaften der Kieselsäure auch in ihren verschiedenen krystallisierten Modifikationen durch die Ergebnisse der Strukturforschung. So ist auch der Krystallstruktur jener Modifikationen eine besonders eingehende Behandlung zuteil geworden. Vielseitig ist vor allem dann die Gestaltung der Abschnitte über die „Mikroformen", d. h. der dichtkrystallinen Aggregate und besonders derjenigen Mineralien der Kieselgruppe, die nach ihrem Vorkommen und Verhalten an der Grenze stehen zwischen dem krystallinen Zustand und den Kolloiden, wie der Chalcedon und die verschiedensten ihm verwandten Typen.

Nach diesen, ganz in Richtung der physikalischen Chemie der Kieselsäure eingestellten Abschnitten beschäftigen sich weitere umfangreiche Teile des Buches mit der eingehenden Charakterisierung der physikalisch-krystallographischen Eigenschaften, gegliedert nach der thermischen und mechanischen Energetik der einzelnen Krystallarten und auch der Mikroformen. Das Verhalten der Kieselsäure im elektrischen und magnetischen Felde (besonders nach dem piezo- und pyro-

elektrischen Verhalten) sowie die Eigenschaften der Kieselsäure gegenüber den hochfrequenten elektromagnetischen Schwingungen (besonders des optischen Gebiets) bilden dann den Inhalt weiterer inhaltsreicher Hauptteile des Buches. Zum Schluss werden die Anwendungen der Forschungsergebnisse in Industrie und Technik kurz besprochen. In allen Punkten ist die Darstellung durchaus meisterhaft, bei der ausserordentlichen Fülle des Gebotenen allenthalben anregend und für den Gebrauch im wissenschaftlichen Laboratorium von grösstem Werte. Besonders hervorgehoben sei auch die sorgfältige Illustration des Werkes durch eine sehr grosse Zahl vorzüglicher Zeichnungen und Diagramme, welche vom Verfasser sämtlich in einheitlicher und zweckentsprechender Weise entworfen wurden. Man muss immer wieder die Vielseitigkeit des Gebotenen und die Güte der Darstellung bewundern, und kann den Verfasser zum Abschluss seiner grossen Arbeit aufrichtig beglückwünschen. Es dürfte das Buch in keinem wissenschaftlichen Laboratorium fehlen, in welchem mit der Kieselsäure in irgendeiner Form gearbeitet wird. Bietet es doch in gleicher Weise für den Forscher wie für den Praktiker aller in Betracht kommender Gebiete eine Fülle der besten Literatur, die in nur annähernd vergleichbarer Vollständigkeit nirgends sonst zu finden ist. *W. Eitel.*

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung, seine thermodynamische Begründung und Erweiterung. Von Richard Lorenz, o. Professor an der Universität Frankfurt a. M. 176 Seiten mit 13 Figuren. Leopold Voss, Leipzig 1927. Preis geh. M. 12.50.

Der Verfasser hat sich in einer Reihe von Abhandlungen mit dem Massenwirkungsgesetz für ideale Verdünnung und dessen Erweiterung durch Einführung der van der Waalsschen Zustandsgleichung an Stelle der Boyleschen und der Anwendung auf besondere Fälle, namen tlichElektrolytschmelzen, beschäftigt. In dem vorliegenden Buche behandelt er dieses Thema im Zusammenhang und mit ausführlicher Erörterung der thermodynamischen Ableitungen. *C. D.*

Biologische Kolloidchemie, von R. Liesegang. Bd. 20 der Wissenschaftlichen Forschungsberichte. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1928. Preis brosch. M. 8, leinen M. 9,50.

Es gibt wohl kaum einen Vorgang im Organismus, sei er nun physiologisch oder pathologisch, bei dem nicht Fragen der Kolloidchemie berührt werden. Ihre besondere Herausarbeitung ist ein grosses Verdienst des Verfassers. Seine biologische Kolloidchemie bringt eine wertvolle Ergänzung von Höbers grundlegendem Werk Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe. Nach einer definierenden Einleitung über das kolloide Medium der Organismen werden sieben Abschnitte gebracht: Dispersitätsänderungen, Permeabilität, Elektrische Ladung, Adsorption, Quellung, Oberflächenspannung und Viskosität. Die neueste Literatur ist trotz des kleinen Raums von 120 Seiten eingehend zitiert. Zu den noch schwebenden Fragen nimmt der Verfasser kritisch Stellung und begründet seine eigenen Anschauungen. Deshalb ist das Büchlein viel mehr als nur ein „wissenschaftlicher Forschungsbericht".

Flaschenträger.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

hoch-
ebiets)
Schluss
k kurz
ausser-
ch im
ehoben
orzüg-
tlicher
ler die
l kann
schen.
elchem
leicher
Gebiete
digkeit
Eitel.

Begrün-
versität
Preis

senwir-
ung der
er An-
In dem
it aus-
C. D.

ftlichen
brosch.

ologisch
n. Ihre
ogische
n Werk
leitung
bracht:
ellung,
kleinen
nimmt
n. Des-
ericht".
räger.

[illegible]

[illegible] CHEMIE

[illegible] AFTSLEHRE

[illegible] GULDBERG [illegible] LANDOLT [illegible] MENDELEJEFF [illegible] V. MEYER [illegible] SCHIFF [illegible] THORPE [illegible]

[illegible] J. H. VAN'T HOFF

[illegible] C. DRUCKER

[illegible] HEFT

[illegible] SCHAFT M. B. H.

